

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 530.1;541.182

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ТАЛЛИЯ МЕТОДОМ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ© 2022 г. Д. К. Белашенко<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Национальный исследовательский технологический университет  
“Московский институт стали и сплавов”, Москва, Россия

\*e-mail: dkbel75@gmail.com

Поступила в редакцию 23.08.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 26.09.2021 г.

Предложен потенциал ЕАМ для жидкого таллия на основе опытных данных для парной корреляционной функции, плотности, энергии и сжимаемости при 588 К, и рассчитаны свойства моделей таллия на бинадали при температурах до 3000 К. Получено хорошее согласие с опытом для плотности (до 1200 К), энергии (до 3000 К), коэффициентов самодиффузии и вязкости (до 800 К), а также согласие с имеющимися парными корреляционными функциями (до 973 К). По форме ударной адиабаты таллия рассчитаны параметры потенциала ЕАМ, отвечающие за сильно сжатые состояния: без учета электронных вкладов в энергию и давление (ЕАМ-1) и с учетом этих вкладов по модели свободных электронов (ЕАМ-2). Построены две соответствующие серии моделей при условиях ударного сжатия до давления 159 ГПа. Учет электронных вкладов понижает температуру на ударной адиабате при степени сжатия  $Z = 1.8$  на ~23%. Изотермы холодного давления (при 298 К), рассчитанные с обоими потенциалами, хорошо согласуются друг с другом и с изотермой реального статического сжатия таллия при давлениях до 137 ГПа. Для нанокластеров таллия размером от 13 до 5083 атомов рассчитаны значения избыточной поверхностной энергии, которые в макроскопическом пределе на 15–20% ниже поверхностного натяжения реального таллия.

*Ключевые слова:* таллий, молекулярная динамика, модель погруженного атома, свойства, нанокластеры

DOI: 10.31857/S0044453722030074

В настоящей работе проведено моделирование структуры и физических свойств жидкого таллия на основе модели погруженного атома (ЕАМ – Embedded atom model). Применена методика, при которой межчастичный потенциал рассчитывается по структурным характеристикам жидкого таллия (алгоритмом Шоммерса [1]), а также по энергии атомизации и по зависимости плотности металла вдоль бинадали от температуры [2, 3]. Рассмотрены состояния жидкого таллия как вдоль бинадали, так и в условиях ударного сжатия при давлениях до 159 ГПа. Расчеты структуры и свойств моделей проводили методом классической молекулярной динамики (МД) [4].

## МНОГООЧАСТИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЕАМ

При компьютерном моделировании металлов и сплавов часто используют потенциал ЕАМ [5] (Embedded Atom Method) и модифицированный потенциал ЕАМ – МЕАМ [6]. В случае жидких и аморфных металлов с изотропной структурой хорошие результаты дает применение сферически-

симметричного потенциала ЕАМ, не включающего угловые переменные.

Потенциал ЕАМ имеет вид:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij}). \quad (1)$$

Здесь  $U$  – потенциальная энергия системы,  $\Phi(\rho_i)$  – потенциал погружения  $i$ -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности  $\rho$  в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов (парный вклад) содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

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

где  $\psi(r_{ij})$  – вклад в электронную плотность от соседа номер  $j$ . Функцию  $\psi(r)$  удобно выбрать в виде:

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

Потенциал погружения выбран ниже в виде кусочно-непрерывной функции вида:

$$\begin{aligned} \Phi(\rho) &= a_1 + c_1(\rho - \rho_0)^2 \\ &\text{при } \rho_1 \leq \rho \leq \rho_6, \\ \Phi(\rho) &= a_i + b_i(\rho - \rho_{i-1}) + c_i(\rho - \rho_{i-1})^2 \\ &\text{при } \rho_i \leq \rho \leq \rho_{i-1} \quad (i = 2-5), \\ \Phi(\rho) &= [a_6 + b_6(\rho - \rho_5) + c_6(\rho - \rho_5)^2] \times \\ &\times [2\rho/\rho_5 - (\rho/\rho_5)^2] \quad \text{при } \rho \leq \rho_5, \\ \Phi(\rho) &= a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m \\ &\text{при } \rho_6 \leq \rho \leq \rho_7, \\ \Phi(\rho) &= a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n \\ &\text{при } \rho > \rho_7, \end{aligned} \quad (4)$$

причем  $\rho_0 = 1$ , а при  $\rho = \rho_i$  непрерывны сама функция  $\Phi(\rho)$  и ее первая производная. Функция  $\Phi(\rho)$  и все коэффициенты  $a, b$  и  $c$  выражаются в эВ. Координаты точек деления оси абсцисс возрастают в последовательности  $\rho_5 - \rho_4 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_1 - \rho_0 - \rho_6 - \rho_7$ . В итоге потенциал ЕАМ определяется параметрами  $p_1, p_2, a_1, c_1 - c_8, \rho_1 - \rho_7, m, n$ , которые позволяют в принципе подогнать свойства моделей к выбранным экспериментальным данным. Эту подгонку проводили по зависимости плотности и энергии таллия от температуры вдоль бинодали, а также по данным статического и ударного сжатия таллия. Выражения при  $\rho < \rho_0$  используются при моделировании состояний с нормальной и пониженной плотностью, а при  $\rho > \rho_6$  — для сжатых состояний. Параметр  $p_2$  в (3) является подгоночным. Параметр  $p_1$  определялся таким образом, чтобы получить для модели жидкости в “стандартном” состоянии (вблизи от точки плавления) среднее значение  $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$ . При таком значении  $\langle \rho \rangle$  потенциал погружения почти не влияет на движение частиц, поскольку значение  $d\Phi(\rho)/d\rho$  при  $\rho \approx 1$  близко к нулю. Коэффициент  $a_1$  определяется через энергию модели в “стандартном” состоянии при  $\rho = 1$ , а коэффициент  $c_1$  определяется через модуль всестороннего сжатия в этом состоянии. Коэффициенты  $c_2 - c_6$  подбираются по зависимости плотности таллия от температуры вдоль бинодали, а  $c_7$  и  $c_8$  — по форме ударной адиабаты [2, 3]. Коэффициенты  $a_2 - a_8, b_2 - b_8$  рассчитываются из условия непрерывности потенциала погружения и его производной в точках  $\rho_i$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ЖИДКОГО ТАЛЛИЯ

Экспериментальные значения плотности при температурах до 1200 К опубликованы в обзоре [7], в котором суммированы данные шести исследований. При 298 К стандартная энтальпия газа Тl равна  $\Delta H_{298}^0 = 182.2$  кДж/моль [8]. Для реакции сублимации  $\Delta H = \Delta E + RT$ , где  $E$  — внутренняя

энергия. Отсюда стандартная энергия таллия при 298 К по отношению к *покоящемуся* газу (с нулевой энергией) равна  $E_{298}^0 = -[\Delta H_{298}^0 - (5/2)RT] = -176.0$  кДж/моль. Значения энтальпии твердого и жидкого таллия при различных температурах по отношению к абсолютному нулю приведены в справочнике [9]. По этим данным можно рассчитать значения энергии таллия при различных температурах по отношению к покоящемуся газу. Вблизи от температуры плавления (при 588 К) энергия жидкого таллия равна  $-163.14$  кДж/моль.

Данные о скорости звука получены в [10, 11]:  $u, \text{ м/с} = 1660 - 0.231(T - T_m)$ , где  $T_m = 577$  К. Эта формула пригодна до  $T \sim 1200$  К. Скорость звука и выражается через изотермический модуль всестороннего сжатия  $K_T$  и плотность  $d$ :  $u = (K_T/d)^{1/2} (C_p/C_V)^{1/2}$ . Отсюда  $K_T = du^2 C_V / C_p$ . Оценка по этой формуле дает вблизи от точки плавления величину  $K_T \sim 24.4$  ГПа. Согласно [12],  $K_T = 26.1$  ГПа.

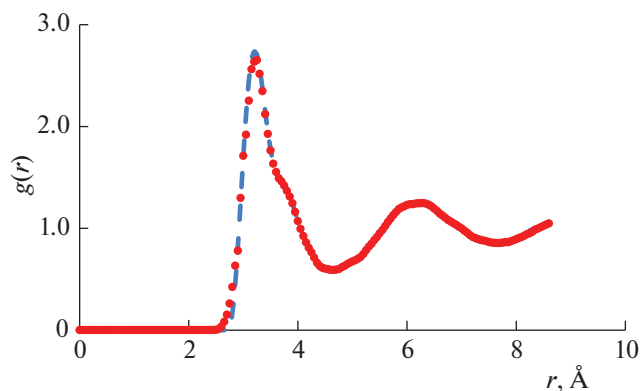
Самодиффузия в жидком таллии исследована очень отрывочно с применением изотопа Tl<sup>204</sup> при температурах до 723 К [13, 14].

Значения вязкости таллия в интервале до 800 К приведены в обзоре [7] до температуры 800 К. Данные при температурах до 1300 получены в [15] и описываются формулой  $\eta = 0.2983 \exp(\Delta H/RT)$  мПа с, где  $\Delta H = 10470$  Дж/моль.

Парные корреляционные функции (ПКФ) таллия при температурах 588, 673, 773, 923 и 1073 К приведены в книге [16]. ПКФ таллия при 588 К [16] показана на рис. 1. При всех температурах эта функция имеет “плечо” на правом склоне первого пика. Аналогично ведут себя ПКФ жидких In и Sb. Согласно [17], причина появления такого плеча может быть связана с различием двух характерных длин в структуре жидкого таллия: среднего межчастичного расстояния  $(V/N)^{1/3} = 3.114 \text{ \AA}$  и координаты минимума парного потенциала таллия  $r_{\text{mini}} = 3.80 \text{ \AA}$  (см. ниже), зависящей от характера электронного взаимодействия.

### РАСЧЕТ ПАРНОГО ВКЛАДА В ПОТЕНЦИАЛ ЕАМ

В процедуре Шоммерса парный потенциал  $\phi(r)$  рассчитывается по известной парной корреляционной функции (ПКФ) жидкости  $g(r)$  в виде гистограммы — таблицы значений  $\phi(r_i)$  с постоянным шагом  $dr$ . Поэтому в программе молекулярной динамики (МД) сам потенциал, его производная  $d\phi(r)/dr$  и парная межчастичная сила  $F(r) = -d\phi(r)/dr$  в промежуточных точках рассчитываются путем интерполяции данных таблицы. Точность интерполяционной схемы можно проверить, построив модели с заданным аналитически парным потенциалом. Об адекватности потенци-



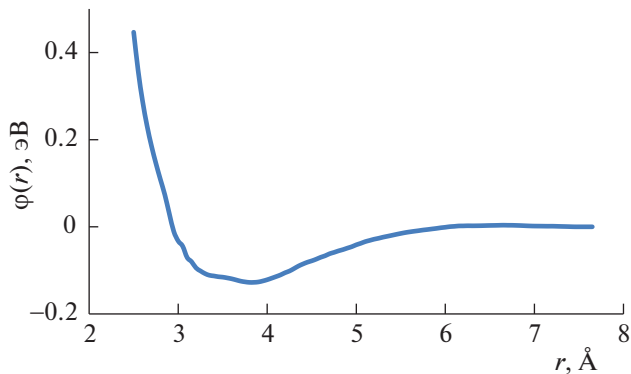
**Рис. 1.** Парные корреляционные функции таллия при 588 К, плотность 11.197 г/см<sup>3</sup>, давление  $p \approx 0$ . Штриховая линия – дифракционная функция [16], маркеры – ПКФ модели с потенциалом ЕАМ. Невязка  $R_g$  между ними на интервале 2.5–8.6 Å равна 0.0364. Видно “плечо” на правом склоне первого пика.

ала можно судить по среднему квадратичному отклонению  $R_g$  (“невязке”) между исходной ПКФ  $g_1(r)$  и модельной  $g(r)$ :

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь  $n_1$  и  $n_2$  – номера точек гистограмм ПКФ, между которыми вычисляется невязка. При невязке  $R_g < 0.04$  две ПКФ визуально неразличимы. При хорошей аппроксимации потенциала невязка  $R_g$  составляет обычно 0.01–0.05, а величины свыше 0.06 или отсутствие данных по  $R_g$  указывают на недостаточную адекватность модели. В работах автора значения невязок ПКФ моделей всегда указываются для оценки адекватности потенциалов.

Обычно полученный в виде таблицы парный потенциал аппроксимируют кусочно-непрерывным полиномом [2, 3]. Однако при аппроксимации неизбежно происходит потеря точности потенциала. Эта потеря невелика в случае достаточно гладкого потенциала. При этом немного искажается форма первого пика ПКФ  $g(r)$  и возрастает невязка  $R_g$ . Если же потенциал имеет участки резкого изменения, то потеря точности при аппроксимации может быть значительной. Поэтому в настоящей работе было решено отказаться от аппроксимации парного вклада в потенциал полиномами и использовать непосредственно его табличное представление, получаемое процедурой Шоммерса. В этом случае вычисление межчастичных сил проводится путем интерполяции парного потенциала, заданного таблицей значений. Этот метод расчета был ранее применен в случае моделирования Ga и Bi [18], Hg [19] и In [20].



**Рис. 2.** Парный вклад  $\phi(r)$  в потенциал ЕАМ. Около  $r = 3.5$  Å виден участок с отрицательной кривизной потенциала.

### Парный вклад в потенциал ЕАМ

Парный вклад в потенциал ЕАМ был рассчитан в виде таблицы алгоритмом Шоммерса [1] по ПКФ таллия при 588 К. Модель состояла из 2000 частиц в основном кубе и имела плотность 11.219 г/см<sup>3</sup> [7]. Радиус обрыва взаимодействия  $r_c = 7.65$  Å был выбран из учета координат правого склона второго пика ПКФ (при  $g(r) \approx 1.00$ ). В результате  $\sim 130$  итераций была получена небольшая невязка  $R_g = 0.0223$  между ПКФ модели и реальной ПКФ [16]. Гистограмма полученного парного потенциала приведена в табл. 1 с шагом 0.05 Å. Давление модели составило при этом всего 0.038 ГПа.

На расстояниях меньше 2.80 Å значения потенциала в процедуре Шоммерса не определяют и были выбраны эмпирически в виде восходящей ветви:

$$\phi(r) = 0.0734214 + 0.703864(r_{\min} - r) + 5.00(r_{\min} - r)^{3.50}, \quad (6)$$

причем  $r_{\min} = 2.85$  Å. При этом функция  $\phi(r)$  и ее производная непрерывны в точке  $r = r_{\min}$ . График парного вклада в потенциал ЕАМ показан на рис. 2. Этот вклад определяет структуру и свойства жидкого таллия при отключенном потенциале погружения (“пара-таллия”).

Отметим, что для расчета парного вклада в потенциал ЕАМ использованы только значение плотности и дифракционная ПКФ жидкого таллия вблизи от точки плавления.

### Потенциал погружения

Этот вклад определяется формулами (3), (4). Коэффициент  $p_2 = 1.200$  – подгоночный, а  $p_1 = 4.4291$  найден из условия, что среднее значение  $\langle \rho \rangle = 1$  при 588 К. Коэффициент  $a_1 = -1.0000$  найден по известной энергии таллия при 588 К

**Таблица 1.** Парный вклад в потенциал ЕАМ таллия

$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$
2.50	0.446600E+00	3.55	-0.117292E+00	4.60	-0.699620E-01	5.65	-0.102087E-01	6.70	0.351543E-02
2.55	0.358523E+00	3.60	-0.119311E+00	4.65	-0.664703E-01	5.70	-0.889101E-02	6.75	0.346555E-02
2.60	0.288450E+00	3.65	-0.121948E+00	4.70	-0.618065E-01	5.75	-0.737990E-02	6.80	0.317659E-02
2.65	0.232083E+00	3.70	-0.124651E+00	4.75	-0.587443E-01	5.80	-0.625079E-02	6.85	0.283356E-02
2.70	0.185537E+00	3.75	-0.126383E+00	4.80	-0.552465E-01	5.85	-0.491368E-02	6.90	0.235840E-02
2.75	0.145389E+00	3.80	-0.127585E+00	4.85	-0.523616E-01	5.90	-0.367221E-02	6.95	0.196246E-02
2.80	0.108754E+00	3.85	-0.127491E+00	4.90	-0.488585E-01	5.95	-0.216829E-02	7.00	0.168827E-02
2.85	0.734214E-01	3.90	-0.126628E+00	4.95	-0.456105E-01	6.00	-0.104993E-02	7.05	0.160110E-02
2.90	0.303827E-01	3.95	-0.124333E+00	5.00	-0.412965E-01	6.05	0.333622E-03	7.10	0.147586E-02
2.95	-0.104998E-01	4.00	-0.121452E+00	5.05	-0.379259E-01	6.10	0.100367E-02	7.15	0.133508E-02
3.00	-0.325478E-01	4.05	-0.117892E+00	5.10	-0.340422E-01	6.15	0.195408E-02	7.20	0.140294E-02
3.05	-0.444504E-01	4.10	-0.114215E+00	5.15	-0.313034E-01	6.20	0.206013E-02	7.25	0.113960E-02
3.10	-0.703174E-01	4.15	-0.110341E+00	5.20	-0.284853E-01	6.25	0.240334E-02	7.30	0.849192E-03
3.15	-0.801198E-01	4.20	-0.105412E+00	5.25	-0.263836E-01	6.30	0.227588E-02	7.35	0.614368E-03
3.20	-0.942811E-01	4.25	-0.101495E+00	5.30	-0.238295E-01	6.35	0.237048E-02	7.40	0.311012E-03
3.25	-0.101277E+00	4.30	-0.959338E-01	5.35	-0.217344E-01	6.40	0.252681E-02	7.45	0.166300E-04
3.30	-0.107294E+00	4.35	-0.901292E-01	5.40	-0.195618E-01	6.45	0.279287E-02	7.50	0.000000E-00
3.35	-0.111258E+00	4.40	-0.854651E-01	5.45	-0.173331E-01	6.50	0.306894E-02	7.55	0.000000E-00
3.40	-0.112785E+00	4.45	-0.813494E-01	5.50	-0.152364E-01	6.55	0.322173E-02	7.60	0.000000E-00
3.45	-0.114575E+00	4.50	-0.781227E-01	5.55	-0.132723E-01	6.60	0.345727E-02	7.65	0.000000E-00
3.50	-0.115534E+00	4.55	-0.743040E-01	5.60	-0.116731E-01	6.65	0.371147E-02	-	-

**Таблица 2.** Коэффициенты разложения потенциала ЕАМ таллия

$p_1$	$p_2$
4.4291	1.2000
$m$	$n$
2.11	2.00

Коэффициенты потенциала погружения

$i$	$\rho_i$	$a_i, \text{эВ}$	$b_i, \text{эВ}$	$c_i, \text{эВ}$
1	0.93	-1.000000	-	1.02844
2	0.80	-0.994961	-0.143982	0.000
3	0.70	-0.976243	-0.143982	0.000
4	0.65	-0.961845	-0.143982	0.000
5	0.50	-0.954646	-0.143982	0.000
6	1.30	-0.933049	-0.143982	0.000
7	2.10	-0.907440	0.617064	0.910

Без учета электронных вкладов

8	-	0.154489	2.115898	0.420
---	---	----------	----------	-------

С учетом электронных вкладов по МСЭ

8	-	0.154489	2.115898	0.550
---	---	----------	----------	-------

(-163.14 кДж/моль по отношению к покоящемуся газу атомов, см. выше), а  $c_1 = 1.02844$  – по величине модуля всестороннего сжатия 26.1 ГПа (см. выше). В первом варианте расчета потенциала ЕАМ электронные вклады в давление и энергию не учитывались (потенциал ЕАМ-1). Впрочем, на бинодали эти вклады невелики; согласно модели свободных электронов (МСЭ), давление электронов в жидком Тl даже при 1300 К составляет всего 0.038 ГПа и энергия 1.171 кДж/моль.

Остальные коэффициенты  $c_2-c_6$  найдены по зависимости плотности таллия на бинодали от температуры. При расчетах использовали опытные данные по плотности до 1200 К из обзора [7]. Значения коэффициентов  $a_2-a_6$  и  $b_2-b_6$  найдены из условия непрерывности потенциала погружения в точках  $r_i$ . Все эти коэффициенты приведены в табл. 2.

Таким образом, для построения потенциала погружения использованы только данные по энергии и сжимаемости жидкого таллия вблизи от точки плавления, а также значения плотности вдоль бинодали.

Таблица 3. Расчетные свойства таллия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ-1

T, К	Плотность, г/см <sup>3</sup>		⟨ρ⟩	p, ГПа	R <sub>g</sub>	-E, кДж/моль			K <sub>T</sub> , ГПа		D × 10 <sup>5</sup> , см <sup>2</sup> /с	
	ЕАМ (p ~ 0)	Опыт [7]				ЕАМ	E <sub>сГ</sub>	Опыт [21]	ЕАМ	Опыт [10–12]	ЕАМ	[13, 14]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
298	11.653	11.85	1.0350	0.000	—	172.259	0	176.0	32.0	35.3 [8]	—	—
588	11.238	11.219	1.0005	0.000	0.036	163.083	0.174	163.14	27.1	24.4 26.1 [12]	2.16	2.0
673	11.149	11.115	0.9971	0.000	0.040	159.795	0.248	160.62	—	—	2.74	—
773	11.036	10.995	0.9876	0.001	0.043	156.955	0.349	157.65	21.9	22.7	3.56	3.49 (723 К)
923	10.870	10.815	0.9746	0.001	0.046	152.892	0.529	153.27	—	—	4.81	—
1000	10.786	10.725	0.9648	-0.001	—	150.912	0.634	151.09	—	20.7	5.80	—
1073	10.682	10.635	0.9583	0.001	0.052	148.797	0.746	149.00	14.6; 16.6*	—	6.07	—
1100	10.650	10.605	0.9577	0.002	—	148.065	0.787	148.23	—	—	6.68	—
1200	10.526	10.485	0.9432	-0.001	—	145.460	0.956	145.36	—	19.0	7.72	—
1500	10.081	—	0.9058	0.001	—	137.321	1.574	136.73	7.98	—	11.2	—
2000	9.309	—	0.8298	-0.004	—	123.856	3.003	122.14	—	—	17.0	—
2500	7.795	—	0.7324	0.012	—	106.965	5.317	107.18	2.38	—	26.6	—
3000	6.676	—	0.5905	-0.003	—	91.461	8.521	91.91	—	—	39.7	—

Примечание: стандартное отклонение в ячейках колонки 4 возрастает сверху вниз от 0.037 до 0.145; \* — получено на модели размером 15625 атомов.

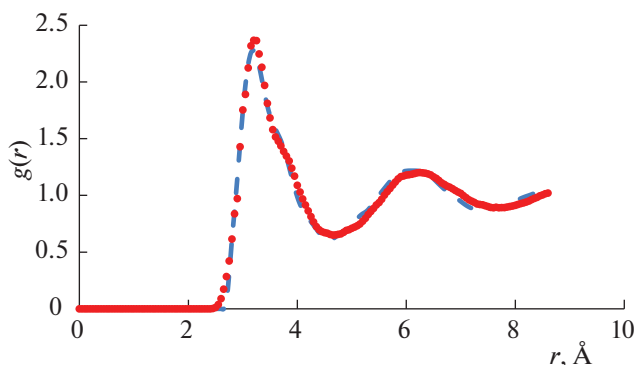
### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СВОЙСТВ МОДЕЛЕЙ

Структура реального таллия ниже линии плавления — объемно-центрированная кубическая (ОЦК) [21]. При молекулярно-динамических (МД) расчетах применяли алгоритм Л. Верле, расчеты на бинадали вели в режиме  $NpT$  при давлении, близком к нулю. Свойства моделей в состояниях вдоль бинадали приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, в случае применения потенциала ЕАМ-1 (без учета электронных вкладов) получено хорошее согласие между плотностью моделей и реальными значениями до 1300 К (колонки 2 и 3). Стандартное отклонение между величинами в этих колонках равно всего 0.023 г/см<sup>3</sup> (~0.35%). Получено также очень хорошее согласие с опытом [9] по энергии (колонки 7 и 9 в табл. 3) при всех температурах до 2000 К. Отношение  $C_p/C_v$  при 1073 К равно 1.266.

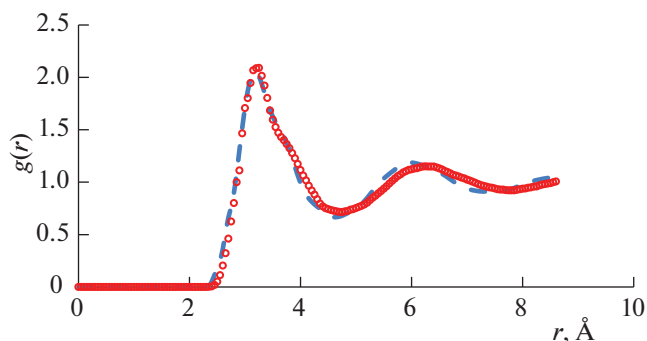
Модуль всестороннего сжатия  $K_T$  (табл. 3) рассчитывали по зависимости давления от объема модели при постоянной температуре. Опытные данные рассчитывали по значениям скорости звука [10] и плотности [7] с учетом среднего значения  $C_p/C_v = 1.266$ , полученного в результате моделирования модели Т1 при 1073 К. Расчетное значение модуля при 588 К неплохо согласуется с

опытом, но при нагревании моделей наблюдается постепенное занижение значений  $K_T$ . Этот эффект наблюдался и раньше во многих случаях моделирования жидких металлов. Возможная причина занижения — недостаточный размер модели. Для проверки этого предположения мы провели расчеты на модели размером 15625 атомов в основном кубе в режиме  $NpT$  при близком к нулю давлении. При температуре 1073 К получены следующие результаты: давление -0.0097 ГПа, плотность 10.673 г/см<sup>3</sup>, энергия -148.80 кДж/моль, модуль  $K_T = 16.6 \pm 0.96$  ГПа, коэффициент самодиффузии 6.39 см<sup>2</sup>/с, невязка  $R_g = 0.052$ . Эти результаты согласуются с полученными на моделях размером 2000 атомов. Поэтому эффект занижения модуля моделей не связан с размером моделей и заслуживает дополнительного анализа. При этом следует учитывать существенный недостаток модели погруженного атома — отсутствие средств влияния на температурные зависимости свойств металла [22].

Температура плавления модели таллия при нулевом давлении, определенная методом отогрева, равна 459 К. Эта температура ниже, чем у реального таллия (577 К), вследствие недостаточной точности описания кристаллического таллия предложенным потенциалом ЕАМ, а также неустойчивости ОЦК-структуры моделей (согласно



**Рис. 3.** Парные корреляционные функции таллия при 773 К; штриховая линия – дифракционная функция [16], 2 – маркеры – метод МД с потенциалом EAM; невязка между ними на интервале 2.5–8.6 Å равна  $R_g = 0.0428$ .



**Рис. 4.** Парные корреляционные функции таллия при 1073 К; штриховая линия – дифракционная функция [16], маркеры – метод МД с потенциалом EAM, невязка между ними на интервале 2.25–8.6 Å равна  $R_g = 0.0516$ ; при нагревании плечо постепенно сглаживается.

[21], при 460 К структура таллия – гексагональная плотноупакованная (ГПУ)).

Основная характеристика структуры жидкого таллия – парная корреляционная функция – при 588 К показана на рис. 1. Она получена при моделировании таллия с потенциалом EAM-1. Невязка по отношению к дифракционной ПКФ [16] на интервале 2.60–7.65 Å равна 0.036. Эти функции практически совпадают, немного различаясь только высотой первого пика и величиной минимального межчастичного расстояния, которое плохо определяется дифракционными методами. Аналогично выглядит и сравнение дифракционных [16] и модельных ПКФ при 773 и 1073 К (рис. 3 и 4). Невязка между модельными и дифракционными ПКФ остается небольшой даже при 1073 К (табл. 3). Согласие модельных и реальных ПКФ в широком интервале температур подтверждает адекватность межчастичного потенциала.

Как отмечалось выше, аномалия ПКФ таллия (так же, как ПКФ индия, сурьмы) с “плечом” на правом склоне первого пика ПКФ может быть обусловлена наличием двух характерных масштабов длины, от которых зависит структура. В случае плотных некристаллических структур координата первого пика ПКФ равна  $r_1 = \alpha(V/N)^{1/3}$ , где  $N$  – число частиц жидкости (аморфной фазы) в объеме  $V$ , и  $\alpha = 1.05–1.09$  (“первое топологическое правило” [2, с. 103; 23, 24]). В жидком таллии при 588 К фактическая координата первого пика ПКФ равна  $r_1 = 3.24$  Å, т.е.  $\alpha = 1.04$ , и имеет место небольшая рыхлость структуры жидкости. Вторая характерная длина – это координата минимума межчастичного потенциала, которая равна  $r_{\text{mini}} = 3.80$  Å (см. табл. 1). “Плечо” ПКФ при 588 К расположено в интервале расстояний 3.65–3.90 Å, что согласуется с величиной  $r_{\text{mini}}$ . Однако это объяснение не согласуется с данными о форме ПКФ моделей жидкости с потенциалом Лен-

нард-Джонса, где плеча на ПКФ не наблюдается (см. ниже).

Коэффициенты самодиффузии таллия рассчитаны по зависимости средних квадратов смещений атомов от времени; они приведены в табл. 3. Их зависимость от температуры хорошо описывается выражением:

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = 3.0 \times 10^{-5} T^{1.7411} \quad (R^2 = 0.9982). \quad (7)$$

Они согласуются с имеющимися данными опыта [13, 14].

Сдвиговая вязкость моделей таллия была рассчитана по методу Грина–Кубо через автокорреляционную функцию тензора вязких напряжений. С учетом [25, 26] вязкость можно рассчитывать по уравнению:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (8)$$

где  $\alpha\beta$  – любой недиагональный компонент тензора вязких напряжений, или, для лучшей статистики, по формуле:

$$\eta = \frac{V}{10k_B T} \int_0^\infty \left( \sum_{\alpha\beta} \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle \right) dt, \quad (9)$$

где  $\alpha\beta = xx, xy, xz, yx, yz, zx, zy, zz$ , и  $k_B$  – постоянная Больцмана. Далее, компоненты тензора равны:

$$P_{\alpha\beta} = (\pi_{\alpha\beta} + \pi_{\beta\alpha})/2 - \delta_{\alpha\beta} \left( \sum_y \pi_{yy} \right) / 3,$$

$$\pi_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[ \sum_j m_j v_{j\alpha} v_{j\beta} + \sum_j \sum_{k>j} (r_{j\alpha} - r_{k\alpha}) f_{jk\beta} \right],$$

где  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера,  $m_j$  – масса атома  $j$ ,  $r_{j\alpha}$  и  $r_{j\beta}$  – координаты атома  $j$ ,  $v_{j\alpha}$  и  $v_{j\beta}$  – компоненты

его скорости,  $f_{jk\beta}$  –  $\beta$ -компонента силы, с которой атом  $j$  действует на атом  $k$ . Расчеты проводили прогонами длиной 10000 шагов по времени, величины  $P_{\alpha\beta}(t)$  вычисляли на каждом шаге, интегралы (8) рассчитывали на интервалах длиной от 4999 до 8999 шагов по времени. Усреднение путем сдвига расчетного интервала вдоль таблицы данных одного МД-прогона проводилось с использованием 5000 точек входа. Число МД-прогонов составляло обычно 60–80. Таким образом, одно значение вязкости в (9) получалось усреднением по  $(2.7\text{--}3.6) \times 10^6$  значениям. Расчетные значения вязкости при температурах 588–1300 К приведены в табл. 4. При температурах ниже 1000 К наблюдается заметное занижение расчетной вязкости, а выше 1000 К – неплохое согласие МД-расчета с реальными значениями вязкости.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНОЙ АДИАБАТЫ ТАЛЛИЯ

Наряду с моделированием свойств таллия при обычных давлениях, интересно провести исследование поведения таллия при высоких температурах и давлениях, а именно в условиях ударного сжатия. Уравнение ударной адиабаты (УА) (Гюгонио) имеет вид:

$$\Delta E = (1/2)(p + p_0)(V_0 - V), \quad (10)$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии при переходе из исходного состояния в сжатое,  $p_0$  и  $V_0$  – давление и объем в исходном состоянии, а  $p$  и  $V$  – в сжатом состоянии [27]. Ударное сжатие компактного таллия исследовано в ряде работ. При подборе данных для целей моделирования использованы работы [28–31]. Экспериментальные точки на адиа-

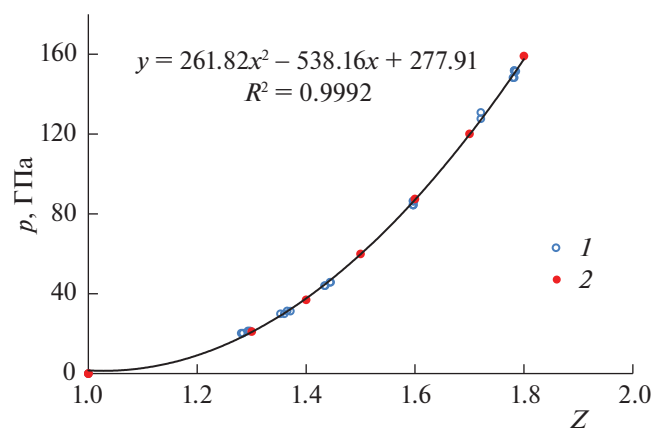


Рис. 5. Ударная адиабата таллия; 1 – опыт [28–31], 2 – МД-расчет с потенциалом ЕАМ-1, сплошная линия – аппроксимация данных опыта (показана на рисунке).

Таблица 4. Вязкость ( $\eta$ , мПа с) таллия по Грину–Кубо

$T$ , К	Модель	Опыт
588	1.88	2.501 [7]
773	1.38	1.711 [7]
1000	1.05	1.051 [15]
1300	0.94	0.786 [15]

бате Гюгонио хорошо описываются полиномом второй степени ( $R^2 = 0.9980$ ):

$$p, \text{ ГПа} = 262.27Z^2 - 535.49Z + 273.18 \quad (11)$$

$(R^2 = 0.9992)$ ,

где  $Z = V_0/V$ ,  $V_0 = 17.233 \text{ см}^3/\text{моль}$  – исходный мольный объем таллия при 298 К, а  $V$  – объем в данной точке ударной адиабаты (УА). Эта адиабата показана на рис. 5.

### Потенциал ЕАМ-1. Неучет электронных вкладов

По форме ударной адиабаты были рассчитаны методом [2, 3, 22] параметры потенциала ЕАМ-1 для сжатых состояний таллия  $\rho_6, \rho_7, c_7, c_8, m$  и  $n$  без учета электронных вкладов. Они приведены в табл. 2. На рис. 5 показаны расчетные давления моделей таллия на УА в сравнении с опытом. В табл. 5 приведены характеристики моделей таллия на УА, рассчитанные методом МД с потенциалом ЕАМ-1. Согласие с опытом хорошее, особенно для жидких состояний. Зависимость температуры в сжатых состояниях от степени сжатия  $Z$  показана на рис. 6.

### Холодное давление

При 298 К и давлениях до ~4 ГПа таллий имеет структуру ГПУ, при 4 ГПа превращается в ГЦК, которая устойчива до 68 ГПа. При высоких давлениях структура таллия – объемно-центрированная тетрагональная (ОЦТ) [32]. Изотерма давле-

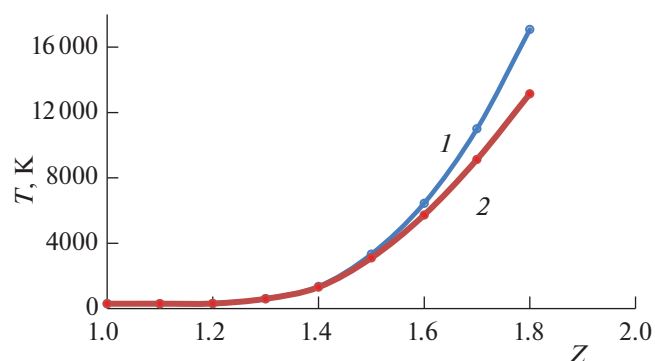


Рис. 6. Расчетная температура на ударной адиабате таллия; 1 – потенциал ЕАМ-1, 2 – потенциал ЕАМ-2.



**Таблица 5.** Свойства моделей таллия в условиях ударного сжатия (Потенциал ЕАМ-1,  $V_0 = 17.233 \text{ см}^3/\text{моль}$ )

$Z$	$p$ , ГПа (11)	$\Delta E$ , кДж/моль (10)	$T$ , К моделей	$p_{\text{МД}}$ , ГПа моделей	$E_{298}^0 + \Delta E$ , кДж/моль	$E_{\text{МД}}$ , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7
1.00*	0	0	298	0.59	-176.00	-172.49
1.10*	1.50	1.17	298	4.96	-174.8	-170.36
1.20*	8.27	11.88	298	11.25	-164.12	-161.3
1.30*	20.29	40.35	610	21.03	-135.65	-135.8
1.40	37.56	92.46	1350	36.96	-83.54	-83.6
1.50	60.07	172.53	3330	59.98	-3.47	-3.0
1.60	87.83	283.79	6450	87.50	107.79	108.1
1.70	120.83	428.70	11000	120.08	252.70	253.4
1.80	159.08	609.20	17080	159.05	433.20	433.1

Примечания: \* ОЦК-структура,  $E_{298}^0 = -176.0 \text{ кДж/моль}$ ,  $Z = V_0/V$ .

ния таллия (холодное давление) при температуре 298 К была измерена при давлениях  $p \leq 129 \text{ ГПа}$  [32] методом сжатия в алмазных ячейках. Давление оказалось мало чувствительным к структуре металла, так что давление различных структур можно представить единым графиком. Эти результаты описываются уравнением Берча–Мурнагана третьего порядка:

$$p, \text{ ГПа} = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (12)$$

где  $V_0 = 28.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $B_0 = 35(6) \text{ ГПа}$ ,  $B_0' = 5.7(6)$ . С потенциалом ЕАМ-1 были построены модели таллия со структурой ОЦК при 298 К и степенях сжатия  $Z$  до 1.9. Значения холодного давления (при 298 К) показаны на рис. 7 в сравнении с экспери-

ментальными данными [32]. Расчетные значения давления очень хорошо согласуются с опытом.

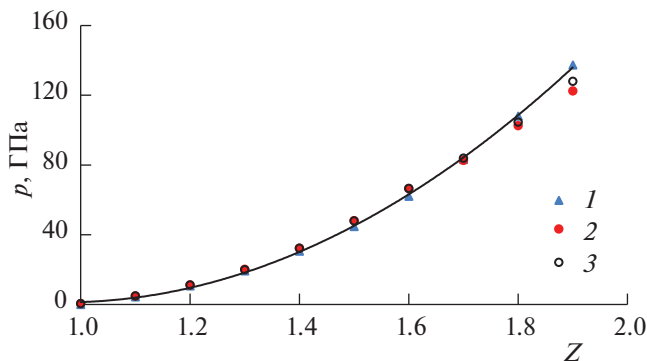
*Потенциал ЕАМ-2. Учет электронных вкладов*

При проведении расчетов УА таллия с учетом электронных вкладов в энергию и давление по методу [2, 3] было принято, что давление модели равно сумме давлений ионной подсистемы с новым потенциалом ЕАМ-2 и вклада от электронного газа, а энергия модели также равна соответствующей сумме энергий. Суммарные давление и энергия модели при заданном значении  $Z$  должны равняться реальным значениям на УА при том же  $Z$ . В связи с этим параметры потенциала ЕАМ-2, относящиеся к сжатым состояниям, должны отличаться от параметров ЕАМ-1. Расчеты новых параметров проводили методом итераций.

Поскольку сведения о поведении электронного газа в таллии у нас отсутствовали, то было решено применить в качестве приближения модель свободных электронов (МСЭ). В этой модели можно использовать два уравнения для числа электронов и их энергии [33]:

$$N_{\text{el}} = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{1 + e^{(\epsilon-\mu)/kT}}, \quad E_{\text{el}} = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{1 + e^{(\epsilon-\mu)/kT}}. \quad (13)$$

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



**Рис. 7.** “Холодное давление” таллия (изотермы давления при 298 К); 1 – статическое сжатие [32], 2 – потенциал ЕАМ-1, 3 – потенциал ЕАМ-2.



**Таблица 6.** Свойства моделей таллия в условиях ударного сжатия (Потенциал ЕАМ-2.  $V_0 = 17.233 \text{ см}^3/\text{моль}$ )

$Z$	$p$ , ГПа (11)	$\Delta E$ , кДж/моль	$T$ , К моделей	$p$ , ГПа моделей	$p_{\text{eT}}$ , ГПа	$p + p_{\text{eT}}$ , ГПа	$E_{298}^0 + \Delta E$ , кДж/моль	$E_{\text{eT}}$ , кДж/моль	$E_{\text{MD}}$ кДж/моль	$E_{\text{MD}} + E_{\text{eT}}$ , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.00*	0	0	298	0.90	0	0.90	-176.0	0	-172.49	-172.49
1.10*	1.50	1.17	300	4.97	0.000	4.97	-174.83	0.000	-170.43	-170.43
1.20*	8.27	11.88	310	11.28	0.0002	11.28	-164.72	0.004	-161.3	-161.3
1.30*	20.29	40.35	600	21.00	0.008	21.01	-135.65	0.149	-135.96	-135.81
1.40	37.56	92.46	1310	36.86	0.046	36.91	-83.54	0.850	-84.43	-83.58
1.50	60.07	172.53	3100	59.18	0.276	59.45	-3.47	4.748	-7.79	-3.04
1.60	87.23	283.79	5730	86.25	0.966	87.22	107.79	15.61	92.47	108.08
1.70	120.83	428.70	9130	117.45	2.497	119.95	252.70	37.97	215.44	253.41
1.80	159.08	609.20	13 150	153.87	5.24	159.11	433.20	75.33	357.75	433.08

Примечания: \* ОЦК-структура,  $E_{298}^0 = -176.0 \text{ кДж/моль}$ ,  $Z = V_0/V$ .

нов  $E_{\text{el}}$ . При невысоких температурах из этих уравнений получается известное решение А. Зоммерфельда. Обычно при расчетах используют не саму величину  $E_{\text{el}}$ , а ее инкремент  $E_{\text{eT}}(T) = E_{\text{el}}(T) - E_{\text{el}}(298 \text{ Л})$ , который при  $T = 298 \text{ К}$  обращается в нуль. Давление электронов  $p_{\text{eT}}$  рассчитывается по формуле  $p_{\text{eT}}V = (2/3)E_{\text{eT}}$  [33].

В результате итерационного подбора были найдены оптимальные значения коэффициентов потенциала погружения в ЕАМ-2, приведенные в табл. 2. С применением потенциала ЕАМ-2 были рассчитаны свойства моделей на УА. Они приведены в табл. 6. Как видно из табл. 6, сумма давлений модели и электронного газа в точках на УА хорошо согласуются с реальным давлением на УА. Соответственно, сумма энергий модели и электронного газа (11 колонка) близки к реальной энергии на УА (8 колонка). Согласие несколько ухудшается для твердого таллия, для которого потенциал ЕАМ менее точен.

Результаты расчетов для температуры на адиабате показаны на рис. 6. Заметное различие между температурами в случаях ЕАМ-1 и ЕАМ-2 наблюдается лишь при  $Z > 1.5$ . При  $Z = 1.9$  учет электронных вкладов по МСЭ приводит к понижению температуры на  $\sim 23\%$ . Знание фактической температуры на УА было бы очень полезно для анализа поведения электронного газа. Поэтому очень перспективны опыты по ударному сжатию под действием импульса лазера с одновременным измерением температуры [34–36].

#### Холодное давление при учете потенциала ЕАМ-2

Аналогично случаю потенциала ЕАМ-1, можно рассчитать график холодного давления (изотерму при 298 К) моделей таллия, используя потенциал ЕАМ-2. Эта изотерма показана на рис. 7.

Хотя опытные данные получены только до 129 ГПа, хорошее согласие расчетного давления с аппроксимацией (12) указывает на удовлетворительную адекватность потенциала ЕАМ.

Случай таллия уникален в том смысле, что потенциалы ЕАМ-1 и ЕАМ-2, рассчитанные по форме УА, хорошо описывают не только УА, но и график холодного давления. Такой же результат был получен ранее для индия [20]. Анализ поведения других металлов показывает, что такое согласование данных при сильно отличающихся температурах – довольно редкое явление [22].

#### Нанокластеры таллия

Анализ поверхностных свойств нанокластеров методом МД проводился ранее в ряде работ ([37–39] и др.). В частности, проводилась проверка применимости к нанокластерам макроскопических уравнений термодинамики (уравнения Лапласа для давления, формулы Толмена для зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности, уравнения Кельвина для давления пара). В [38] исследовали методом МД нанокластеры с потенциалом Леннард-Джонса, а в [37] – нанокластеры серебра, построенные с потенциалом ЕАМ [5], а также методом *ab initio*. В [39] были исследованы нанокластеры Ag, а также Ag, Fe и Zn с потенциалами ЕАМ. Обычная погрешность расчета поверхностного натяжения металлических кластеров методом МД с потенциалами ЕАМ составляет  $\sim 15\text{--}25\%$  (Li [40], Sn [41]), причем в сторону как завышения, так и занижения.

Методом МД значительно проще определять не поверхностное натяжение  $\sigma$ , а избыточную

Таблица 7. Поверхностные свойства кластеров таллия при 588 К

$N$	$-E, \text{эВ}$	$N^{-1/3}$	$-E/N$	$E_{\text{surf}}, \text{эВ}$	$S_s, \text{Å}^2$	$E_{\text{surf}}/S_s, \text{мДж/м}^2$
13	14.995	0.42529	1.15346	6.89	104.85	1052.8
55	74.44	0.26295	1.35345	18.02	437.35	660.1
147	212.52	0.18948	1.44571	34.71	1012.6	549.2
309	463.06	0.14792	1.49858	56.95	1771.8	515.0
561	860.05	0.12125	1.53307	84.75	2738.8	495.8
923	1436.07	0.10271	1.55587	118.12	3948.1	479.3
1415	2224.17	0.08907	1.57185	157.04	5348.9	470.4
2869	4575.53	0.07038	1.59482	251.58	8873.3	454.3
5083	8185.85	0.05816	1.61044	368.35	13157	448.6
$\infty$	—	0	1.68182	—	—	401.2

энергию поверхности  $h$ . В силу термодинамического соотношения [42]:

$$\sigma = h + Td\sigma/dT, \quad (14)$$

можно было бы ожидать, что  $\sigma < h$  (поскольку обычно  $d\sigma/dT < 0$ ), причем различие между  $\sigma$  и  $h$  должно быть невелико. В [37] величины  $\sigma$  и  $h$  оценивали для моделей кристаллических кластеров Ag приближенным образом, по изменению параметра решетки. Для кластеров Ag размером от 13 до 249 атомов при расчетах методом *ab initio* (пакет SIESTA) отклонения  $\sigma$  от  $h$  были невелики (несколько процентов) и знакопеременны, а при расчетах методом МД с потенциалом ЕАМ из [5] величина  $\sigma$  при всех размерах кластеров Ag от 249 до 5233 атомов была на несколько процентов больше, чем  $h$  [37]. Это означает, что либо применяемые методы оценки поверхностных свойств кластеров неточны, либо не выполняется соотношение (14) для нанокластеров.

В соответствии с [39], энергию  $E$  нанокластера с  $N$  атомами можно записать в виде:

$$E = aN + bN^{2/3}, \quad \text{или} \quad E/N = a + bN^{-1/3}. \quad (15)$$

В [39] было показано, что для Ag, Au, Fe и Zn зависимость  $E/N$  от  $N^{-1/3}$  действительно спрямляется в этих координатах с высокой точностью. Для кластеров Ag при 0 К из [37] экстраполяция величин  $h$  и  $\sigma$  на макроскопический размер при 0 К по правилу  $N^{-1/3}$  (15) дает близкие значения:  $h = 1.00$  и  $\sigma = 1.04 \text{ Дж/м}^2$ , причем для Ag фактическое значение  $\sigma = 1.34 \text{ Дж/м}^2$  [36]. В работе [39] такая экстраполяция с другим потенциалом ЕАМ дает при 0 К для серебра  $h = 0.84 \text{ Дж/м}^2$ . Отсюда видно, что из-за расчетных неточностей метод МД пока не позволяет решить однозначно вопрос о соотношении между  $\sigma$  и  $h$ .

Аналогично [39], можно построить серию икосаэдрических нанокластеров Маккея с потенциалом ЕАМ-1 таллия и исследовать их поведение в различных условиях. Значения энергии этих нанокластеров были рассчитаны методом МД при 588 К и приведены в табл. 7. Зависимость (15) выполняется и для нанокластеров таллия, причем  $a = -1.6827 \text{ эВ/атом} = -162.36 \text{ кДж/моль}$ , а  $b = 1.246 \text{ эВ/атом}^{2/3}$  (см. рис. 8). Величина  $a$  совпадает с мольной энергией реального жидкого таллия при 588 К (см. табл. 3). Коэффициент  $b$  отвечает за поверхностную энергию кластеров [39].

В наших обозначениях поверхностная энергия кластера равна  $E_{\text{surf}} = bN^{2/3}$ . Эти величины для кластеров с размерами  $13 \leq N \leq 5083$  приведены в табл. 7. Чтобы провести сравнение с поверхностным натяжением  $\sigma$ , оценим поверхность кластеров, полагая ее равной сумме  $S_s$  площадей внешних граней поверхностных симплексов Делоне [39]. В табл. 7 приведены значения  $S_s$  и удельной поверхностной энергии кластеров  $E_{\text{surf}}/S_s$ . График величины  $E_{\text{surf}}/S_s$  также спрямляется в координатах

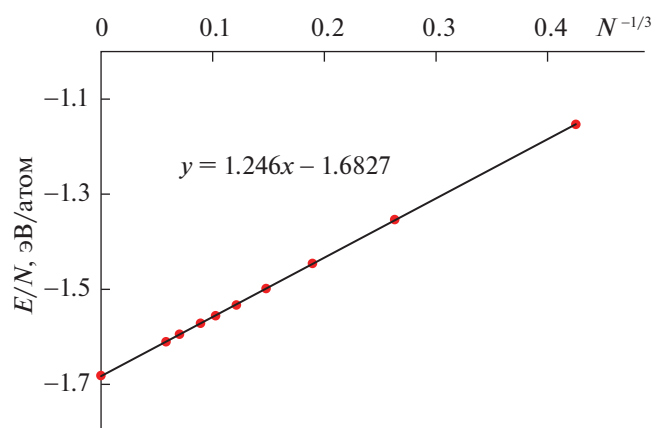


Рис. 8. Зависимость удельной энергии нанокластеров таллия  $E/N$  (эВ/атом) от числа частиц в кластере  $N$ . Расчет по данным табл. 7.

тах  $E_{\text{surf}}/S_s = N^{-1/3}$  при  $N > 145$  (см. рис. 9) и описывается уравнением:

$$E_{\text{surf}}/S_s = 775.82N^{-1/3} + 401.18. \quad (16)$$

В макроскопическом пределе (при  $N \rightarrow \infty$ ) значение  $E_{\text{surf}}/S_s = 401.2$  мДж/м<sup>2</sup>.

Реальное значение поверхностного натяжения  $\sigma$  таллия при 588 К известно с большим разбросом: 450 [43], 442 [44], 563 [45] и 456–513 мДж/м<sup>2</sup> для ряда других работ [45]. Как видно из табл. 7, удельная поверхностная энергия таллия  $E_{\text{surf}}/S_s$  в пределе  $N \rightarrow \infty$  ниже реальной величины  $\sigma$  на ~20%. Аналогичное занижение поверхностной энергии по отношению к величине  $\sigma$  было получено для кластеров Ag в [39].

Причина расхождений связана с тем, что, возможно, не сохраняется линейная зависимость удельной поверхностной энергии от  $N^{-1/3}$  в интервале размеров кластера  $N^{-1/3} < 0.06$ . Наконец, причина расхождений может быть связана с формой потенциала ЕАМ или с невыполнимостью для нанокластеров формулы (14).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МД-моделирование жидкого таллия проведено в настоящей работе, видимо, впервые. Результаты моделирования весьма показательны с точки зрения применимости потенциалов ЕАМ. Почти все рассмотренные выше свойства таллия очень хорошо описываются предложенным потенциалом ЕАМ. Как и в случае индия [20], удалось даже получить высокую степень согласованности при описании ударной адиабаты и изотермы холодного давления единым потенциалом. Такая согласованность пока не достигалась в случае калия, рубидия, алюминия, железа, никеля, олова и др. [22]. В этом смысле индий и таллий выделяются из целого ряда других металлов. Очень вероятно, что такие же адекватные результаты могут быть получены при моделировании

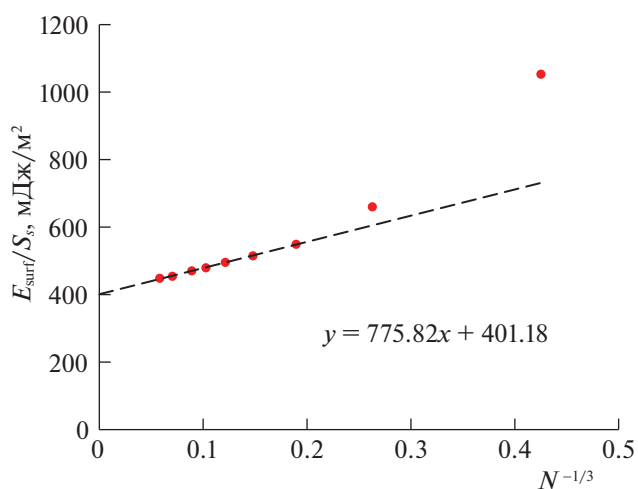


Рис. 9. Зависимость удельной энергии поверхности (Дж/м<sup>2</sup>) от размеров кластера таллия. Расчет по данным табл. 7. При числе частиц  $N \geq 147$  график спрямляется (штриховая линия).

других свойств таллия, не рассмотренных в этой статье.

Анализируя результаты моделирования, можно попытаться выявить причину появления “плеча” на графиках ПКФ жидких металлов. В табл. 8 сопоставлены некоторые данные ПКФ небольшой серии металлов вблизи от точки плавления: характерное межчастичное расстояние  $d$ , связанное с объемом, приходящимся на одну частицу  $(V/N)^{1/3}$ , координата первого пика ПКФ ( $r_1$ ) и координата минимума парного вклада в потенциал ( $r_{\text{mini}}$ ). В случае In и Tl плечо ПКФ наблюдается при отношении  $r_{\text{mini}}/r_1 = 1.17–1.19$ , а у Sb [46] плечо превращается в промежуточный максимум при  $r_{\text{mini}}/r_1 = 1.374$ . Однако в случае моделей с потенциалом Леннард-Джонса эти интервалы ничем не примечательны в отношении формы ПКФ. Анализ показывает, что индий [20], таллий и сурьма отличаются расположением побочных

Таблица 8. Анализ структурных характеристик

Металл	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$d$ , Å	$r_1$ , Å	$r_1/d$	$r_{\text{mini}}$ , Å	$r_{\text{mini}}/r_1$	Наличие плеча
Al	11.385	2.664	2.80	1.051	3.15	1.125	–
Ga	11.803	2.696	2.76	1.024	3.55	1.286	–
In	16.356	3.006	3.15	1.048	3.70	1.175	+
Tl	17.233	3.059	3.25	1.062	3.80	1.169	+
Sn	17.039	3.047	3.16	1.037	3.75	1.187	~ –
Pb	19.55	3.190	3.25	1.019	3.30	1.015	–
Sb	18.872	3.153	3.02	0.958	4.15	1.374	+
Hg	14.840	2.908	2.99	1.028	3.20	1.070	–

максимумов справа от первого пика функций ПКФ, где вторая производная  $d^2\phi/dr^2$  отрицательна (Tl, Sb) или близка к нулю (In) (рис. 2).

Таким образом, можно полагать, что плечо (побочный максимум) на графике ПКФ наблюдается при наличии интервала расстояний справа от первого пика ПКФ с отрицательной или нулевой кривизной (производной  $d^2\phi/dr^2$ ) парного потенциала. Однако этот признак выявляется недостаточно четко.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schottmers W. // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
2. Belashchenko D.K. Liquid Metals. From Interparticle Potentials to the Properties, Shock Compression, Earth's Core and Nanoclusters. Nova Science Publ. N.Y., 2018.
3. Белащенко Д.К. // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.
4. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 6. С. 3.
5. Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. 1984. V. 29B. P. 6443.
6. Baskes M.I., Chen S.P., Cherne F.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 104107.
7. Assael M.J., Armyra I.J., Brillo J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. № 3. P 033101-16.
8. Данные на сайте: www.webelements.com
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П. Глушко. Т. 3. М.: Наука, 1981.
10. Гумис М.Б., Михайлов И.Г. // Акуст. журнал. 1966. Т. 12. № 1. С. 17–21.
11. Вьюгов П.Н., Гуменюк В.С. // Укр. физ. журн. 1966. Т. 11. С. 440.
12. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980.
13. Hino M., Ejima T., Kamada M. // J. Jap. Inst. Metals. 1969. V. 33. № 5. P. 617.
14. Ленинских Б.М., Белоусов А.А., Бахвалов С.Г. и др. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов. Справочное изд. под ред. Н.А. Ваголина. М.: Металлургия, 1995. 649 с.
15. Cahill J.A., Grosse A.V. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 518.
16. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
17. Hafner J. // J. Non-Cryst Solids. 1990. V. 117–118. P. 18.
18. Белащенко Д.К., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
19. Белащенко Д.К. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 5. С. 682.
20. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
21. Tonkov E. Yu., Ponyatovsky E.G. Phase Transformations of Elements Under High Pressure. CRC Press. LLC, 2005.
22. Белащенко Д.К. // УФН. 2020. Т. 190. № 12. С. 1.
23. Белащенко Д.К. // Металлы. 1989. № 3. С. 136; 1990. № 1. С. 166.
24. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
25. Davis P.J., Evans D.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 541.
26. Lee S.H., Chang T. // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. P. 1590.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М., Наука, 1986 г.
28. Walsh J.M., Rice M.H., McQueen R.G., Yarger F.L. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 196.
29. McQueen R.G., Marsh S.P. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1253.
30. Marsh S.P. (Ed.). LASL Shock Hugoniot Data. Univ. California Press, Berkeley, 1980.
31. Данные на сайте: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>.
32. Komsilp Kotmoola, Bing Lic, Sudip Chakraborty et al. // PNAS. 2016. V. 113. № 40. P. 11143.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: ГИТТЛ, 1951.
34. Ozaki N., Tanaka K.A., Ono T. et al. // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. № 4. P. 1600.
35. Koenig M., Henry E., Huser G. et al. // Nucl. Fusion. 2004. V. 44. S208.
36. Qiao Z., Yan L., Cao Z., Xie Y. // J. Alloys and Compounds. 2001. V. 325. P. 180.
37. Medasani B., Park Y.H., Vasiliev I. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 235436.
38. Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
39. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 517.
40. Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 8960.
41. Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 064202.
42. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
43. Techniques de l'Ingénieur. Traité Constantes physico-chimiques. Influence de temperature sur la tension superficielle. K 476-2.
44. Тимофеевичева О.А., Лазарев В.Б. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. № 2. С. 412.
45. Аишхотов О.Г., Аишхотова И.Б. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1658.
46. Белащенко Д.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 6. С. 877.