

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ЖИДКОСТЬ-ПАР ДЛЯ ЗОЛОТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2022 г. *В.И. Мажукин, О.Н. Королева, М.М. Демин,
А.В. Шапранов, А.А. Алексахина*

Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН
koroleva.on@mail.ru

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 18-11-00318.

DOI: 10.20948/mm-2022-03-06

Работа посвящена исследованию (на примере золота) свойств металлов в окрестности критической точки. Многолетние исследования свидетельствуют о сложности проблемы и её важности как для построения теоретических представлений о поведении метастабильных состояний сильно перегретой жидкой фазы металлов, так и для разработки ряда технологических приложений в области материаловедения, воздействия концентрированных потоков энергии на вещество и др. Метастабильные состояния перегретой жидкости и насыщенного пара в окрестности критической точки изучены недостаточно полно. При приближении к критической точке свойства веществ резко изменяются из-за сильной стохастической флуктуации параметров (в первую очередь плотности). Актуальным инструментом определения критических параметров являются методы молекулярной динамики. Для золота с их помощью была получена кривая сосуществования жидкость–пар, которая затем использовалась для определения критических параметров: температуры, плотности и давления. В расчётах в качестве потенциала взаимодействия частиц использовался потенциал семейства “погруженного атома” (ЕАМ). Значение критической температуры T_{cr} определялось по результатам МД моделирования с использованием метода максимального размера усреднённого кластера на температурной кривой, проходящей через критическую область. Значение критического давления P_{cr} получено по результатам МД моделирования из температурной зависимости давления насыщенного пара $P_{sat}(T)$. Значение критической плотности ρ_{cr} получено по результатам МД моделирования кривой сосуществования жидкость–пар с использованием эмпирического правила прямолинейного диаметра. Проведено сравнение результатов моделирования данной работы с результатами оценки критических параметров золота другими авторами, использующими различные подходы.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, кривая сосуществования жидкость–пар, критические параметры, золото.

ATOMISTIC SIMULATION OF THE COEXISTENCE OF LIQUID-VAPOR PHASE STATES FOR GOLD AND DETERMINATION OF CRITICAL PARAMETERS*V.I. Mazhukin, O.N. Koroleva, M.M. Demin, A.V. Shapranov, A.A. Aleksashkina*

Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS

The work is devoted to the study (on the example of gold) of the properties of metals near the critical point. Long-term studies testify to the complexity of the problem and its importance both for constructing theoretical ideas about the behavior of metastable states of a highly superheated liquid phase of metals, and for developing a number of technological applications in the field of materials science, the impact of concentrated energy flows on a substance, etc. Metastable states of a superheated liquid and a saturated pair in the vicinity of the critical point have not been sufficiently studied. When approaching the critical point, the properties of matter change dramatically due to strong stochastic fluctuations of parameters (primarily density). Molecular dynamics methods are a relevant tool for determining critical parameters. For gold, they were used to obtain a liquid-vapor coexistence curve, from which the critical parameters were then determined: temperature, density, and pressure. In the calculations, the potential of the family of "embedded atoms" (EAM) was used as the interaction potential of particles. The value of the critical temperature T_{cr} was determined from the results of MD simulation using the method of the maximum size of the averaged cluster on the temperature curve passing through the critical region. The value of the critical pressure P_{cr} was obtained from the results of MD simulation from the temperature dependence of the saturated vapor pressure $P_{sat}(T)$. The value of the critical density ρ_{cr} was obtained from the results of MD simulation of the liquid-vapor coexistence curve using the empirical rule of the rectilinear diameter. The simulation results of this work are compared with the results of estimation of the critical parameters of gold by other authors using different approaches.

Key words: molecular dynamics modeling, liquid-vapor coexistence curve, critical parameters, gold.

1. Введение

Определение параметров критических точек фазового перехода жидкость-пар в металлах важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Особенно важны критические параметры переходных металлов, включающих и золото, которые наиболее широко используются для разработки перспективных конструкционных материалов и сплавов [1]. Однако изучение термодинамических свойств веществ вблизи их критических точек является сложной задачей. Объясняется это многими факторами, в том числе многообразием состояний материи, характеризующихся высокой плотностью энергии. Примерами таких состояний являются: горячее сжатое вещество, сильно связанная плазма, горячая расширенная жидкость и квази-

деальная плазма. Знания об этих состояниях ограничены. Сложность физических процессов обуславливает сложности теоретического моделирования, а характеристики этих состояний в критических точках слишком высоки для точных экспериментальных измерений. Из измерений можно извлечь только низкотемпературные ветви бинодали. Кроме того, при приближении к критической точке свойства вещества меняются, что связано с появлением новых явлений и механизмов взаимодействия частиц вещества, таких как флуктуации параметров вещества (в первую очередь плотности), значения которых очень быстро растут при приближении к критической точке. В такой ситуации рассмотрение критического состояния на основе теоретического подхода с использованием термодинамических функций применимо только в области, где флуктуации относительно малы [2].

Из-за сложности проведения экспериментов при высоких температурах параметры критической точки были получены только для небольшого количества веществ, в том числе для щелочных металлов и ртути, имеющих относительно низкие температурные характеристики [3-6]. Для большинства металлов в статических экспериментах критическая область недостижима из-за высокой критической температуры (≈ 10.0 кК). Для преодоления этих ограничений были разработаны экспериментальные методы динамического импульсного нагрева субмиллисекундной длительности [7-11]. Для переходных металлов известны данные по быстрому импульсному нагреву проволок в воде и инертных газах под давлением, полученные разными авторами в [7,8]. В этих исследованиях измерения энтальпии, плотности, температуры и электросопротивления проводились в интервале температур от температуры плавления T_m до температур 5.0–7.0 кК. В работах [9-11], выполненных по той же методике, авторам удалось экспериментально оценить параметры критических точек ряда металлов, в том числе и золота. Несмотря на значительные достижения в технике экспериментов, определение критических параметров для большинства жидких металлов остаются пока недоступными. Для многих материалов имеются только теоретические оценки в рамках различных моделей, среди которых выделяются феноменологические методы [12-20] и методы атомистического моделирования [21-29]. Широко используются эмпирические соотношения, связывающие параметры критической точки с различными характеристиками вещества в жидком и газовом состоянии. К ним относится основанный на законах подобия принцип соответственных состояний [12], характеристические линии (например, линия единичной сжимаемости Зено), получившие широкую популярность [15,16,30], метод прямолинейного диаметра [2], оценки критической темпе-

ратуры путем экстраполяции экспериментально найденной зависимости поверхностного натяжения $\sigma=f(T)$ [17,18], оценки критических параметров, основанные на связи паров металлов с потенциалом ионизации атомов [13], среди этих соотношений есть и правило Коппа-Ланга [14], связывающее критическую температуру с энергией испарения. В [19] предложен метод расчета параметров критических точек и бинодали фазового перехода пар-жидкость. Модель основана на предположении, что когезия, определяющая основные характеристики металлов в нормальных условиях, также отвечает за свойства металлов в окрестности критической точки. Также широко используются оценки, полученные из полуэмпирических уравнений состояния [30-33]. В [34] критические температуры T_{cr} для 36 жидких металлов были оценены из экспериментальных скоростей звука с использованием метода изохорного коэффициента теплового давления.

Важным инструментом моделирования свойств веществ и физических процессов, недоступных для прямого измерения, является математическое моделирование на основе атомистических моделей. Атомистический подход представлен методами Монте-Карло [20,27-29] и молекулярной динамики [21-26]. В рамках метода Монте-Карло для определения критических параметров металлов и неметаллических веществ используется подход Ванга - Ландау (EWL) [27].

Математическое моделирование, основанное на методе молекулярной динамики, за последние два десятилетия стало мощным инструментом фундаментального исследования свойств [23,25-29] и процессов [21,22,24,28,29] в материалах в области высоких температур. Молекулярно-динамическое моделирование позволяет определять параметры линии фазового равновесия жидкой и газовой фаз и с их помощью исследовать околокритическую область, где экспериментальные исследования сопряжены с большими трудностями. Особый интерес к линии сосуществования жидкой и газовой фаз связан с тем, что граничная кривая (бинодаль) отделяет однородные состояния вещества от двухфазных метастабильных состояний. Метастабильные состояния перегретой жидкой фазы металлов изучены сравнительно мало [35]. Между тем для решения многих практических задач требуется знание свойств перегретой жидкости и насыщенного пара [36]. В частности, свойства перегретой жидкости существенно влияют на характер её кипения, а свойства перенасыщенного пара определяют процесс конденсации [37]. В критической точке, в отличие от других точек бинодали, свойства обеих фаз (жидкость, пар) идентичны, то есть критическое состояние является одним и тем же предельным физическим состоянием для обеих фаз.

Несмотря на сложность теоретических и экспериментальных подходов, интерес к исследованиям в этой области сохраняется.

Целью данной работы является получение с использованием молекулярно-динамического моделирования кривой сосуществования жидкость-пар для золота и определение соответствующих критических параметров: температуры T_{cr} , плотности ρ_{cr} и давления P_{cr} . Для приближенного описания энергии взаимодействия между частицами использовался потенциал погруженного атома (англ., embedded atom model, EAM) [26]. Ранее этот потенциал был использован авторами для определения теплофизических и механических свойств золота в области фазового перехода плавление-кристаллизация [38].

2. Математическая формулировка задачи

Метод молекулярной динамики основан на представлении рассматриваемого объекта в виде совокупности частиц, для которых записываются уравнения Ньютона. Для каждой частицы рассматривается масса m_i , скорость v_i и радиус-вектор r_i . Получается система из $2N$ обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$\begin{cases} m_i \frac{dv_i}{dt} = \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_i^{ext} \\ \frac{dr_i}{dt} = \mathbf{v}_i \end{cases}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где $\mathbf{F}_i = -\partial U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) / \partial \mathbf{r}_i$ – сила взаимодействия между частицами, \mathbf{F}_i^{ext} – сила взаимодействия с внешними полями, $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – потенциальная энергия системы N частиц.

Начальные и граничные условия. В начальный момент времени рассматриваемый объект представляет собой кристалл при температуре T , частицы расположены в узлах кристаллической решетки. Скорости частиц в начальный момент задаются как случайные величины, соответствующие распределению Максвелла при удвоенной температуре $2T$.

В качестве граничных условий используются периодические условия. При периодических граничных условиях по оси x считают, что частица, вышедшая через правую границу, заменяется на частицу, имеющую такую же скорость, но вошедшую через левую границу.

В дальнейшем система ОДУ (1) решается с помощью конечно-разностной схемы Верле в скоростной форме [39].

Потенциал взаимодействия частиц. Точность результатов молекулярно-динамического моделирования существенно зависит от используемого потенциала взаимодействия частиц. Для определения ветвей кривой сосуществования жидкость-пар и критических параметров золота в данной работе использовался потенциал из семейства ЕАМ, разработанный для золота и протестированный в [26]. Результаты тестирования потенциала на золоте показали его надежность и хорошее совпадение с данными эксперимента.

Вычисление макроскопических величин. В ходе молекулярно-динамического моделирования конденсированной среды достаточно быстро устанавливается локальное термодинамическое равновесие. Исходя из этого, могут быть определены основные термодинамические величины – давление (напряжения в кристалле) и температура.

Температура. Как известно [40], температура поступательной степени свободы $\alpha=x,y,z$ может быть получена усреднением хаотической составляющей кинетической энергии по ансамблю частиц с установившимся равновесным распределением:

$$T_{\alpha} = \frac{1}{k_B N} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i (v_{\alpha i} - v_{\alpha mid})^2 \right\rangle_{\tau}. \quad (2)$$

Здесь v_{mid} – поступательная скорость центра масс ансамбля, k_B – постоянная Больцмана. Угловые скобки $\langle \bullet \rangle_{\tau}$ предполагают дополнительное усреднение по времени для уменьшения флуктуаций получаемой величины. Очевидно, интервал усреднения τ должен быть много меньше характерного времени исследуемых с помощью моделирования процессов. Общая температура определяется просто, как средняя по степеням свободы:

$$T = (T_x + T_y + T_z) / 3. \quad (3)$$

Давление. Тензор давления рассчитывается усреднением по объему и дополнительно по времени [40]:

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta} &= \frac{1}{V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N m_k (v_{\alpha k} - v_{\alpha mid})(v_{\beta k} - v_{\beta mid}) \right\rangle_{\tau} + \frac{1}{V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_{\beta k} \alpha_k \right\rangle_{\tau} = \\ &= \frac{1}{V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N m_k (v_{\alpha k} - v_{\alpha mid})(v_{\beta k} - v_{\beta mid}) \right\rangle_{\tau} - \frac{1}{2V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=1, k \neq j}^N \mathbf{F}_{\beta kj} \alpha_{kj} \right\rangle_{\tau} \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь V_N – объем, занимаемый ансамблем, $\mathbf{F}_k = \sum_{j=0, j \neq k}^N \mathbf{F}_{kj}$ – суммарная сила,

действующая на частицу k со стороны остальных, $\alpha_{kj} = (\alpha_j - \alpha_k)$ – α -компонента вектора $\mathbf{r}_{kj} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)$. Диагональные элементы тензора $P_{\alpha\alpha}$ представляют собой напряжения по трем пространственным направлениям. В случае изотропных сред (жидкостей, газов) давление может быть получено простым усреднением этих компонент:

$$P = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})/3. \quad (5)$$

3. Вычислительный алгоритм

Основу вычислительного алгоритма для определения критических параметров золота, температуры T_{cr} , плотности ρ_{cr} и давления P_{cr} , составляют методы численного исследования поведения двухфазной системы жидкость (жидкая фракция Au) – насыщенный пар.

Расчетная область выбиралась в виде параллелепипеда размером 64 nm по оси x , в которой атомы образца занимают 32 nm. Золото имеет гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки $a = 0.406$ nm, что определяет количество частиц равное 63750 в выбранной области. По всем трем осям задаются периодические граничные условия. Расчетная область частично заполняется модельной жидкостью при температуре заведомо ниже критической. Выбору размера области уделялось особое внимание. Проводились предварительные расчеты, из которых размеры области определялись таким образом, чтобы граница жидкость-пар не исчезала в результате испарения раньше времени достижения критической температуры. И наоборот, чтобы вся область не была раньше времени заполнена расширяющейся жидкостью.

Вычислительный алгоритм получения кривой сосуществования жидкость-пар и критических параметров включает два этапа. Первый этап – предварительный, необходим для подготовки расчетной области к выполнению вычислительных экспериментов. Второй этап – непосредственное выполнение вычислительных экспериментов. Для выполнения первого и второго этапов используются термостат и баростат Берендсена [41,42].

На втором этапе вычисления выстраиваются по циклическому принципу. Каждый цикл i ($i=1,2,\dots,n$) объединяет нагрев образца до установленной температуры $T_i = T_{i-1} + \Delta T_{i-1}$, установление равновесия между жидкостью и насыщенным паром в образце при температуре T_i , получение значения давления насыщенного пара $P_{sat}(T_i)$ и плотности $\rho(T_i)$, уточнение значений плотности жидкости и пара золота для формирования ветвей бинадали и выбор параметров нагрева – шага по температуре ΔT_i и продолжительности нагрева – для следующего цикла операций. Шаг нагрева ΔT_i для каждого пос-

ледующего цикла последовательно уменьшался в диапазоне (0.40÷0.10) кК. Время нагрева при этом последовательно увеличивалось от 150 ps до 1.5 ns. Нагрев продолжался до значения температуры $T \approx 10.0$ кК.

Усреднение результатов МД вычислений. В каждом цикле нагрева образца по результатам МД моделирования проводилось усреднение давления насыщенного пара и плотности по времени и по пространству. По усредненным значениям формировались ветви бинодали и температурная зависимость давления насыщенного пара $P_{sat}(T)$. Каждое значение зависимости давления насыщенного пара формировалось в соответствии с (4), (5).

Усреднение значений плотности происходило следующим образом. На рис.1a,b показаны пространственные распределения плотности золота при двух температурах $T=6.50$ кК (рис.1a) и $T=7.05$ кК (рис.1b), усредненные по времени. Видно, что на кривой (рис.1a) для температуры $T=6.55$ кК четко выделяются два пространственных диапазона $x_1 \in (-25, -15)$ нм и $x_2 \in (-10, 20)$ нм, в которых отмечаются колебания вокруг двух разных значений плотности. В каждом из этих диапазонов плотность усреднялась по пространству. В первом диапазоне x_1 получена средняя (mid) плотность $\rho_{mid,1} \approx 1.323$ г/см³, а во втором диапазоне x_2 – $\rho_{mid,2} \approx 6.125$ г/см³. Оба значения плотности соответствуют одной и той же температуре $T = 6.50$ кК.

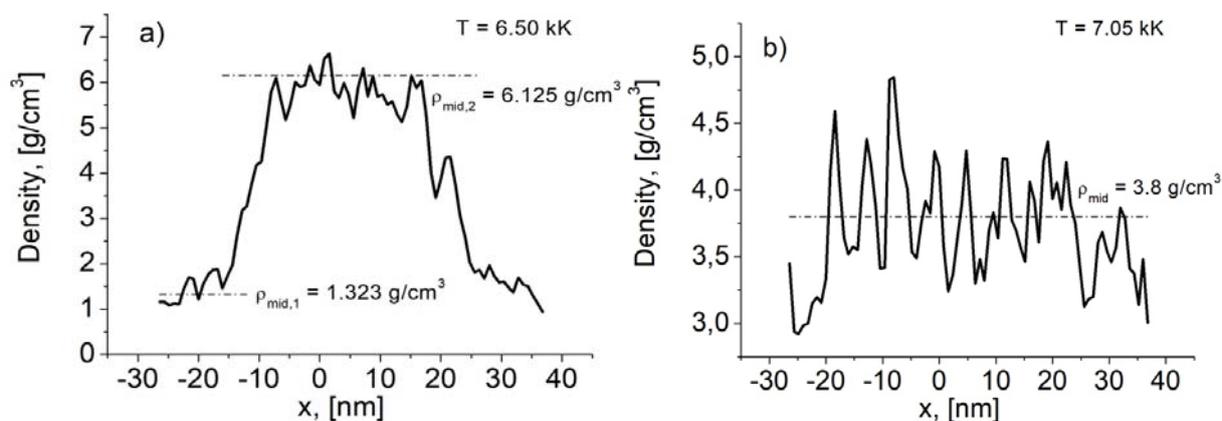


Рис.1. Пространственное распределение плотности золота, усредненной по времени: а) при $T=6.50$ кК, б) при $T=7.05$ кК.

Первое значение принадлежит паровой, а второе – жидкостной ветви бинодали при температуре $T = 6.50$ кК. Получаем две сосуществующие фазы паровую и жидкую с различной плотностью, в то время как температура и давление двух фаз остаются идентичными.

На рис.1b показана кривая, соответствующая плотности золота при температуре $T = 7.05$ кК. На этой кривой сложно выделить пространственные диапазоны, соответствующие какой-то определенной фазе. Колебания плотности происходят вокруг одного среднего значения $\rho_{mid} \approx 3.8$ г/см³, то

есть плотность жидкости и пара золота примерно одинаковы в этой области, а температура близка критической. Полученные путем подобного усреднения ветви кривой фазового равновесия жидкость-пар были нанесены на плоскость $\rho - T$. Таким образом, были получены начальные участки ветвей фазовой диаграммы золота до температуры 6.50 кК (см. рис.4). После достижения этой температуры проводилось уточнение значения критической плотности как среднего значений плотности паровой и жидкостной ветви бинодали. Далее следовала перестройка расчетной области с новой уточненной плотностью. Вычисление плотности и давления насыщенного пара продолжалось с перестроенной расчетной областью при температуре $T > 6.50$ кК. Такое уточнение необходимо для того, чтобы не произошло заполнение расчетной области жидкостью или паром раньше достижения критической температуры. Нагрев повторяется до температуры, при которой флуктуации плотности не позволяют выделить плотность жидкостной и паровой ветвей. В нашем расчете последнее значение температуры, при котором выделены плотности жидкой и паровой ветвей бинодали составляет $T = 6.85$ кК.

4. Критическая температура T_{cr} и критическое давление P_{cr}

Положение на фазовой диаграмме критической точки перехода жидкость-пар является одним из фундаментальных параметров. Для получения значения T_{cr} использовался метод максимального размера усреднённого кластера на температурной кривой, проходящей через критическую область [23,43].

Суть метода сводится к следующему. В докритической области с ростом температуры растут плотность и давление насыщенного пара. В околокритической области атомарные частицы пара начинают объединяться в кластеры, которые достигают максимальных размеров как раз в критической точке. С дальнейшим ростом температуры плотность уже не растет. При этом из-за возрастания кинетической энергии хаотического движения начинается дробление кластеров на более мелкие. Таким образом, усредненный размер кластера должен иметь особенность в критической точке. Этот факт используется в данном методе для определения критической температуры. Среднее число атомарных частиц, характеризующих размеры усредненных кластеров, можно оценивать по формуле

$$\langle N(T) \rangle = n(T)k_B T / P_{sat}(T), \quad (6)$$

где $P_{sat}(T)$ – давление насыщенных паров при данной температуре T (рис.3), $n(T)$ – концентрация атомарных частиц в насыщенном паре, k_B – постоянная Больцмана.

Температурная зависимость размера усредненных кластеров $\langle N(T) \rangle$, представленная на рис.2, имеет ярко выраженный максимум, свидетельствующий о смене механизма образования насыщенного пара и отождествляемый в дальнейшем со значением критической температуры. Согласно рис.2, значение критической температуры золота $T_{cr} \approx 7.0$ кК. Впервые данный способ определения критической температуры был предложен в работах [23, 43] и получил название метода максимального размера усреднённого кластера на температурной кривой, проходящей через критическую область.

Давление насыщенного пара определялось в каждом цикле нагрева расчетной области в соответствии с (4), (5). После усреднения по времени и пространству формировалась кривая давления насыщенного пара $P_{sat}(T)$ (рис.3).

Анализируя зависимость давления насыщенного пара от температуры можно определить критическое давление (при известной критической температуре $T_{cr} \approx 7.0$ кК). Конкретное значение критического давления определяется из пересечения кривой насыщенного пара и вертикальной прямой, соответствующей критической температуре (рис.3) $P_{sat}(T_{cr}) = P_{cr} \approx 0.134$ ГПа.

Следует обратить внимание на то, что при переходе через критическую точку происходит смена поведения температурной зависимости насыщенного пара $P_{sat}(T)$. Сильно неидеальный насыщенный пар, описываемый экспонентой в докритической области, трансформируется в идеальный с линейной зависимостью в закритической области (рис.3).

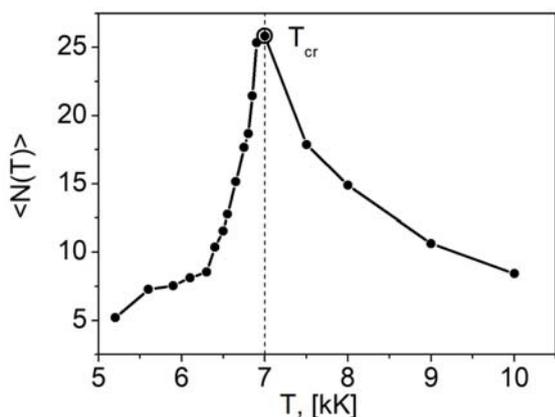


Рис.2. Зависимость размера кластера от температуры.

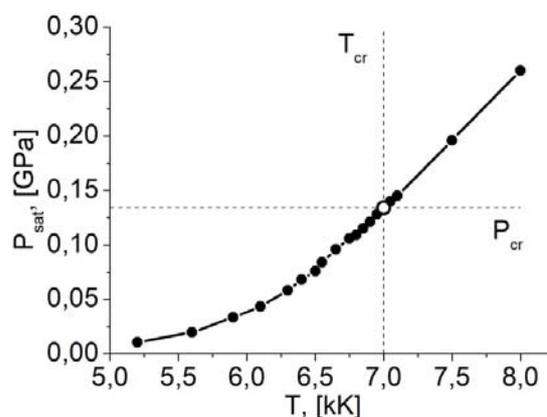


Рис.3. Температурная зависимость давления насыщенного пара.

5. Кривая сосуществования жидкость-пар и критическая плотность золота

Значение критической плотности определялось по эмпирическому правилу прямолинейного диаметра [2,23]

$$\rho_L + \rho_{sat} = 2\rho_{cr} + \lambda(T_{cr} - T), \tag{7}$$

где ρ_L плотность жидкой фазы при температуре T , ρ_{sat} – плотность насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой при той же температуре. Коэффициент λ отличается для различных веществ и имеет положительное значение близкое к 1.

Название становится понятным, если принять во внимание, что в координатах $\rho - T$ диаметр кривой $\rho(T)$ является прямой линией. При $T \approx T_{cr}$ правило прямолинейного диаметра имеет вид

$$\rho_{cr} \approx (\rho_L + \rho_{sat}) / 2. \quad (8)$$

На рис.4 представлена кривая сосуществования жидкость-пар, полученная по результатам МД моделирования на заключительном этапе определения значения критической плотности ρ_{cr} .

Полученные ветви бинодали не являются симметричными, поэтому для уточнения критической плотности используется модификация правила прямолинейного диаметра, хорошо зарекомендовавшая себя в [23].

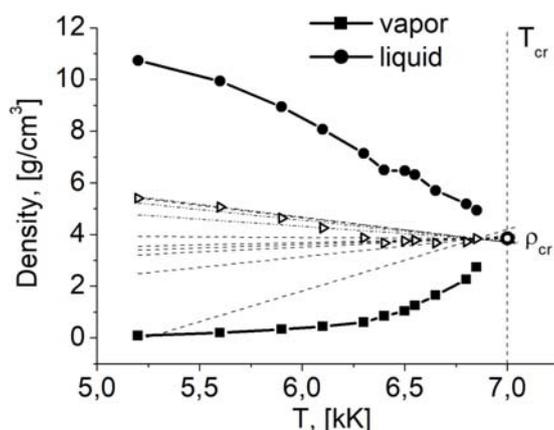


Рис.4. Бинодаль золота.

Для построения прямой линии достаточно двух точек. В качестве координаты первой точки по x выбирается максимальная температура $T_1=6.85\text{kK}$, допускающая ещё определение плотностей ветвей бинодали. Ордината для этой точки вычисляется по формуле (8) для значений $\rho_L(6.85)$ и $\rho_{sat}(6.85)$.

В качестве координат второй точки прямолинейного диаметра можно выбрать любое из значений $T < T_1$ и соответствующее этой температуре среднее значение плотностей жидкостной и паровой ветвей бинодали.

Всего было рассчитано и построено 10 вариантов второй точки D_i ($i=2, \dots, 11$), отмеченные на рис.4 треугольными маркерами. Через точки D_1 и D_i было построено 10 линий прямолинейного диаметра, обозначенных на рис.4 пунктирными линиями и, следовательно, может быть получено 10 значений плотности $\rho_{cr,i}$ ($i=1, \dots, 10$) при температуре $T_{cr} \approx 7.0$ kK.

Значение плотности при известном значении $T = T_{cr}$ определялось как среднее

$$\rho_{cr} = \sum_i \rho_{cr,i} / 10. \quad (9)$$

Полученное значение критической плотности составляет $\rho_{cr} \approx 3.849 \text{ g/cm}^3$.

Каждая точка на кривой жидкость-пар соответствует равновесному состоянию, в котором могут сосуществовать 2 фазы. Ветви бинодали заканчиваются в одной точке с координатами $P_{cr}, \rho_{cr}, T_{cr}$. В результате МД моделирования получены координаты критической точки $P_{cr} \approx 0.134 \text{ GPa}$, $\rho_{cr} \approx 3.849 \text{ g/cm}^3$, $T_{cr} \approx 7.0 \text{ kK}$, при помощи которой жидкость по кривой бинодали можно перевести в газ непрерывно, не пересекая линию фазового перехода.

6. Сравнение полученных параметров критической точки золота с экспериментальными оценками и оценками альтернативных исследований

В табл.1 приводятся результаты оценки критических параметров золота из данной работы, экспериментальные оценки [9-11] (отмечены *) и работ [12,17-20,27,32,34]. Значения критических параметров в табл.1 показаны в порядке увеличения T_{cr} . Среди них имеются оценки, полученные: на основе принципа соответственных состояний [12], путем экстраполяции экспериментально найденной зависимости поверхностного натяжения [17, 18], с помощью концепции «когезионной энергии» [19]; с помощью эмпирического соотношения, связывающего критическую температуру элемента с его твердофазными свойствами [20]. А также оценки, полученные из полуэмпирических уравнений состояния [32] и с использованием метода изохорного коэффициента [34], в результате молекулярного моделирования с помощью многочастичного силового поля, известного как квантово-скорректированный потенциал Саттона-Чена [27]. В табл.1 представлены также относительные отклонения критических параметров σ , полученные в настоящей работе, от альтернативных оценок

$$\sigma_{T_{cr}} = \frac{|T_{cr,N} - T_{cr,12}|}{T_{cr,N}}, \quad \sigma_{\rho_{cr}} = \frac{|\rho_{cr,N} - \rho_{cr,12}|}{\rho_{cr,N}}, \quad \sigma_{P_{cr}} = \frac{|P_{cr,N} - P_{cr,12}|}{P_{cr,N}},$$

где $N=1, \dots, 11$ – номер значения критических параметров в табл.1, $T_{cr,N}, \rho_{cr,N}, P_{cr,N}$ – критические параметры других авторов, для настоящей работы $N=12$.

Как видно из табл.1, критические температура, плотность и давление, полученные в настоящей работе, неплохо согласуются с результатами других исследований. Наиболее близки к полученному значению T_{cr} результаты работ [9-11], полученные из эксперимента, отличие составляет $\sim 3-7\%$.

Полученные из альтернативных вычислений [12, 17-20, 32] значения T_{cr} отличаются от наших вычислений на $\sim 15-20\%$. Наибольшее различие наблюдается с результатами работ [34,27]. Оценки критической температуры в этих работах получены с использованием метода изохорного коэффициента [34] и из результатов молекулярного моделирования с помощью квантово-скорректированного потенциала Саттона-Чена [27].

Таблица 1. Значения параметров золота в критической точке.

| N | T_{cr}, K | $\sigma_{Tcr} \%$ | $\rho_{cr}, g/cm^3$ | $\sigma_{\rho cr} \%$ | P_{cr}, GPa | $\sigma_{Pcr} \%$ | Источник |
|-----|-------------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------|-------------------|------------------|
| 1 | 4048 | 72.93 | - | - | - | - | [34] |
| 2 | 4286 | 63.32 | 5.96 | 35.42 | 0.0186 | 620.43 | [27] |
| 3 | 6250 | 12 | 6.1 | 36.90 | 1.290 | 89.61 | [19] |
| 4 | 6520 | 7.36 | 4.69 | 17.93 | 0.129 | 3.88 | [9]* |
| 5 | 7217 | 3.01 | 3.54 | 8.73 | - | - | [11]* |
| 6 | 7400±1100 | 5.41 | 7.7±1.7 | 50.01 | 0.530±0.02 | 74.72 | [10]* |
| 7 | 7413 | 5.57 | - | - | - | - | [17] |
| 8 | 8267 | 15.33 | 5.0 | 23.02 | 0.6265 | 78.61 | [32] |
| 9 | 8700 | 19.54 | - | - | - | - | [18] |
| 10 | 8970 | 21.96 | 5.68 | 32.24 | 0.610 | 78.03 | [12] |
| 11 | 9087 | 22.97 | - | - | - | - | [20] |
| 12 | 7000 | - | 3.849 | - | 0.134 | - | Настоящая работа |

Разброс отклонений значений критической плотности ρ_{cr} , так же, как и значений T_{cr} , невелик и составляет $\sim 8-36\%$. Исключение составляют результаты [10] ($\approx 50\%$). Достаточно сильно отличаются оценки критического давления. Кроме работы [9] (отклонение $\sim 3.88\%$) полученное значение P_{cr} отличается от других работ $\approx 80\%$. Объяснить это можно тем, что давление является наиболее чувствительной характеристикой вещества, реагирующей на любые изменения в системе. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами работ [9,11].

7. Заключение

На основе проведенной серии вычислений с использованием молекулярно-динамического моделирования была получена кривая сосуществования жидкость–пар и определены критические параметры золота: температура, плотность и давление с использованием потенциала взаимодействия частиц из семейства EAM [26]. Расчеты проводились с использованием пакета LAMMPS [44].

Получено значение критической температуры $T_{cr} \approx 7.0$ кК по результатам МД моделирования с использованием метода максимального размера

усреднённого кластера на температурной кривой, проходящей через критическую область [23,43].

Значение критического давления $P_{cr} \approx 0.134$ ГПа получено по результатам МД моделирования из температурной зависимости давления насыщенного пара $P_{sat}(T)$.

Определение критического значения плотности $\rho_{cr} \approx 3.849$ г/см³ (по результатам МД моделирования) по кривой бинодали из-за сильных колебаний плотности вблизи критической температуры осуществлялось с использованием эмпирической процедуры прямолинейного диаметра [2,23].

Сравнение результатов моделирования данной работы с результатами оценок критических параметров золота, полученных из экспериментов [9-11], а также полученных другими исследователями с использованием различных подходов [12,17-20,27,32,34], показало достаточно хорошее совпадение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *N. Elahi, M. Kamali, M.H. Baghersad.* Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review // *Talanta*, 2018, v. 184, p.537-556. doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.088.
2. *М.П. Вукалович, И.И. Новиков.* Термодинамика. - М.: Машиностроение, 1972.
M.P. Vukalovich, I.I. Novikov. Termodinamika. - M.: Mashinostroenie, 1972.
3. *R. Winter, C. Pilgrim, F. Hensel, C. Morkel, W. Gläser.* Structure and dynamics of expanded liquid alkali metals // *J. Non-Crystaline Solids*, 1993, №156-158, p.9-14
4. *F. Hensel, E. Marceca, W.C. Pilgrim.* The metal-non-metal transition in compressed metal vapours // *J. Physics: Condensed Matter*, 1998, v.10, №49, p.11395-11404. doi: 10.1088/0953-8984/10/49/026
5. *F. Hensel, G.F. Hohl, D. Schaumloffel, W.C. Pilgrim, E.U. Franck.* Empirical regularities in behaviour of the critical constants of fluid alkali metals // *J. Phys. Chem.*, 2000, v.214, №6, p.823–831.
6. *J. Jünger, B. Knuth, F. Hensel.* Observation of singular diameter in the coexistence curve of metals // *Phys. Rev. Lett.*, 1985, v.55, p.2160–2163.
7. *G.R. Gathers.* Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures // *Reports on Progress in Physics*, 1986, v.49, №4, p.341–396. doi:10.1088/0034-4885/49/4/001
8. *G. Pottlacher* (Ed.). *High Temperature Thermophysical Properties of 22 Pure Metals.* Pub.: Edition keeper, 2010.
9. *М.М. Мартынюк.* Параметры критической точки металлов. // *Ж. физ. химии*, 1983, т.57, № 4, с.810-821
M.M. Martyniuk. Parametry kriticheskoj tochki metallov. // *J. fiz. himii*, 1983, v.57, № 4, s.810-821.
10. *K. Boboridis, G. Pottlacher, H. Jager.* Determination of the Critical Point of Gold // *International Journal of Thermophysics*, 1999, v. 20, No. 4, p.1289-1297.
11. *G. Pottlacher, W. Schröer.* Estimation of critical data and phase diagrams of pure molten metals // *High Temperatures, High Pressures*, 2014, p.201-215.

12. V.E. Fortov, A.N. Dremin, A.A. Leont'ev. Evaluation of the parameters of the critical point // High Temperature, 1975, v.13, №5, 984–992.
13. A.A. Likalter. On the critical parameters of metals // High Temperature, 1985, v.23, №3, p.371–377.
14. G. Lang. Critical temperatures and temperature coefficients of the surface tension of liquid metals // Zeitschrift fuer Metallkunde, 1977, v.68, №3, p.213-218.
15. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev. The similarity relations set on the basis of symmetrization of the liquid – vapor phase diagram // J. Phys. Chem. B, 2015, v.119, 8419.
16. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev. The Wide-Range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B, 2015, v.119, №35, p.11825–11832.
17. S. Blairs, M.H. Abbasi. Correlation between surface tension and critical temperatures of liquid metals // Journal of Colloid and Interface Science, 2006, v.304, 549–553.
18. G. Kaptay. On the Order–Disorder Surface Phase Transition and Critical Temperature of Pure Metals Originating from BCC, FCC, and HCP Crystal Structures // Int. J. Thermophys., 2012, v.33, p.1177–1190.
19. A.L. Khomkin, A.S. Shumikhin. The thermodynamics and transport properties of transition metals in critical point // High Temp.- High Press., 2017, v. 46, No. 4-5, 367-380.
20. H. Kanno. New empirical formula for estimating critical temperature of element from solid properties // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1976, v.38, №8, p.1573-1575.
21. V.I. Mazhukin, A.A. Samokhin, M.M. Demin, A.V. Shapranov. Explosive boiling of metals upon irradiation by a nanosecond laser pulse // Quantum Electronics, 2014, v.44, №4, p.283–285.
22. V.I. Mazhukin, A.A. Samokhin, A.V. Shapranov, M.M. Demin. Modeling of thin film explosive boiling - surface evaporation and electron thermal conductivity effect // Mater. Res. Express, 2015, v.2, №1, 016402 (1-9).
23. M.M. Demin, O.N. Koroleva, A.V. Shapranov, A.A. Aleksashkina. Atomistic modeling of the critical region of copper using a liquid-vapor coexistence curve // Math. Montis., 2019, v.46, p.52-61. doi: 10.20948/mathmontis-2019-46-6
24. M.V. Shugaev, C.Y. Shih, E.T. Karim, C. Wu, L.V. Zhigilei. Generation of nanocrystalline surface layer in short pulse laser processing of metal targets under conditions of spatial confinement by solid or liquid overlayer // Appl. Surf. Sci., 2017, v.417, p.54-63.
25. D.I. Zhukhovitskii, V.V. Zhakhovskiy. Thermodynamics and the structure of clusters in the dense Au vapor from molecular dynamics simulation // J. Chem. Phys., 2020, v.152, 224705. doi: 10.1063/5.0010156
26. V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // Appl. Surf. Sci., 2009, v.255, 9592–9596. doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.082
27. C. Desgranges, L. Widhalm, J. Delhommelle. Scaling Laws and Critical Properties for FCC and HCP Metals // J. Phys. Chem. B, 2016, p.1-24.
28. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev. The Zeno line for Al, Cu, and U // J. Phys. Chem. B, 2016, v.120, p.4828–4833.
29. J.K. Singh, J. Adhikari, S.K. Kwak. Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids // Fluid Phase Equilib., 2006, v.248, p.1-6.

30. *A.A. Likalter*. Critical points of metals of three main groups and selected transition metals // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2002, v.311, p.137-149.
31. *L.V. Al'tshuler, A.V. Bushman, M.V. Zhernokletov, V.N. Zubarev, A.A. Leont'ev, V.E. Fortov*. Unloading isentropes and the equation of state of metals at high energy densities // *ЖЭТФ*, 1980, v.51(2), p.373-383.
32. *D.A. Young, B.J. Alder*. Critical point of metals from the van der Waals model // *Phys. Rev. A*, 1971, v.3, №1, p.364-371.
33. *A.A. Likalter*. Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition // *Phys. Rev. B*, 1996, v.53, 4386.
34. *S. Blairs, Mh. Abbasi*. Internal-pressure approach for the estimation of critical-temperatures of liquid-metals // *Acustica*, 1993, v.79, №1, p.64-72.
35. *V.P. Skripov*. *Metastable Liquids*. - Halsted Press, John Wiley & Sons, NewYork, 1974.
36. *В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейдлин*. *Техническая термодинамика*. - М.: Изд-во МЭИ, 2008.
V.A.Kirillin, V.V.Sychev, A.E.Sheidlin. *Tekhnicheskaja termodinamika*. - М.: Izd-vo MEI, 2008.
37. *F. Hensel*. 35 years Liquid Metals conferences: what do we and what do we not yet understand about liquid metals // *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, v. 312–314, p.1–7.
38. *В.И. Мажукин, О.Н. Королева, А.В. Шапранов, М.М. Демин, А.А. Алексашикина*. Определение теплофизических свойств золота в области фазового перехода плавление-кристаллизация. Молекулярно-динамический подход // *Математическое моделирование*, 2022, т.34, №1, с.59-80. doi: 10.20948/mm-2022-01-05.
V.I. Mazhukin, O.N. Koroleva, A.V. Shapranov, M.M. Demin, A.A. Aleksashkina. Opredelenie teplofizicheskikh svoistv zolota v oblasti fazovogo perehoda plavlenie-kristallizatsiia. Molekuliarno-dinamicheskij podhod // *Matematicheskoe modelirovanie*, 2022, t.34, №1, s.59-80. doi: 10.20948/mm-2022-01-05.
39. *L. Verlet*. Computer “Experiments” on Classical Fluids // *I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, *Phys. Rev.*, 1967, v.159, p.98-103.
40. *В.И. Мажукин, А.В. Шапранов*. Математическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов. Ч.1. Модель и вычислительный алгоритм // *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша*, 2012, №31, 27с.
V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov. *Matematicheskoe modelirovanie protsessov nagreva i plavleniia metallov. Chast I. Model i vychislitelnyi algoritm* // *Keldysh Institute Preprints*, 2012, №31, 27s.
41. *H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak*. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.*, 1984, v.81, p.3684 – 3690.
42. *M.P. Allen, D.J. Tildesley*. *Computer Simulation of Liquids* // Oxford: Clarendon Press, 2002.
43. *V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, O.N. Koroleva, A.V. Rudenko*. Molecular dynamics simulation of critical point parameters for silicon // *Math. Montis.*, 2014, v.31, p.56-76.
44. *S. Plimpton*. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.*, 1995, v.117, №1, p.1-19.

Поступила в редакцию 18.01.2022

После доработки 18.01.2022

Принята к публикации 21.02.2022