

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И ДИНАМИКА АТОМОВ В ЖИДКОМ ГАЛЛИИ

А. В. Мокшин^{a,b}, Р. М. Хуснутдинов^{a,b**}, А. Г. Новиков^c,
Н. М. Благовещенский^c, А. В. Пучков^c*

^a Казанский (Приволжский) Федеральный университет
420008, Казань, Россия

^b Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^c Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского
249033, Обнинск, Россия

Поступила в редакцию 19 мая 2015 г.

Обсуждаются особенности микроскопической структуры, а также одночастичной и коллективной динамики жидкого галлия в температурной области от $T = 313$ К до $T = 1273$ К на изобаре $p = 1.0$ атм. Детальный анализ данных по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, а также результатов моделирования атомарной динамики позволяет сделать ряд выводов по структуре. В частности, при заданных условиях галлий находится в равновесной жидкой фазе, где отсутствуют признаки каких-либо устойчивых локальных кристаллических кластеров. Выраженная асимметрия главного максимума статического структурного фактора и появление характерного «плеча» в его правой части с приближением к температуре плавления — особенности, отчетливо наблюдаемые в данных по дифракции, — обусловлены тем, что расположение ближайшего окружения произвольного атома в системе оценивается в статистической трактовке диапазоном значений корреляционной длины, а не единственным значением как в случае простых жидкостей. При этом значительный вклад в статистику ближайшего окружения вносят компактно расположенные димеры, имеющие очень короткую связь. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии, рассчитанная на основе моделирования атомарной динамики, имеет достаточно хорошее согласие с результатами, полученными из экспериментальных спектров некогерентной функции рассеяния. Интерполяция температурной зависимости коэффициента самодиффузии в логарифмической шкале обнаруживает два линейных участка с температурой перехода равной приблизительно 600 К. Вычисление спектров динамического структурного фактора и спектральных плотностей локального потока на основе данных моделирования атомарной динамики обнаруживает наличие в жидком галлии акустических колебаний продольной и поперечной поляризации, что подтверждается экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей. Установлено, что плотность вибрационных состояний полностью воспроизводится обобщенной дебаевской моделью, которая позволяет выполнить разделение общего колебательного движения частиц на отдельные вклады, связанные с формированием акустических волн продольной и поперечной поляризации. Сопоставление высот низкочастотной компоненты и высокочастотного максимума в спектральной плотности вибрационных состояний также обнаруживает температуру $T \approx 600$ К, при которой с понижением температуры диффузионный характер одночастичной динамики сменяется колебательным. Демонстрируется, что модифицированное соотношение Эйнштейна – Стокса может быть получено в рамках обобщенной дебаевской модели.

DOI: 10.7868/S0044451015110115

1. ВВЕДЕНИЕ

Галлий представляет собой металл, характеризующийся весьма специфической фазовой диаграммой: в доступной для экспериментальных исследо-

*E-mail: anatoiii.mokshin@mail.ru

**E-mail: khrm@mail.ru

ваний (p, T) -области фазовой диаграммы значительную долю занимает область равновесной жидкой фазы [1]. Так, для изобары $p = 1.0$ атм. температура плавления составляет $T_m = 302.93$ К, в то время как температура кипения достигает значения $T_b = 2477$ К [2, 3], определяя область жидкой фазы в более чем 2000 К. Экспериментальные исследования расплава галлия по рассеянию нейтронов [4] и рентгеновских лучей [5] выявили ряд структурных особенностей, указывающих на существенные отличия галлия от других металлических систем. А именно, обнаруживаются заметные отклонения отношений положений максимумов в функции радиального распределения атомов $g(r)$ и в статическом структурном факторе $S(k)$ от идеальных значений [6]; наблюдается асимметрия первого максимума в $S(k)$, которая с приближением к температуре плавления трансформируется в «плечо» [7]. Далее, форма главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$ жидкого галлия отличается от той, что наблюдается в случае жидких щелочных металлов [5], где симметричный главный максимум достаточно хорошо воспроизводится гауссовой зависимостью [8].

Попытка объяснения наблюдаемых особенностей в локальной структуре расплава галлия была осуществлена в работе [9]. На основе анализа результатов моделирования атомарной/молекулярной динамики, выполненных с парно-аддитивным потенциалом межатомарного взаимодействия, было высказано предположение о том, что асимметрия первого максимума в $S(k)$ обусловлена наличием в жидком галлии локально-упорядоченных структур (молекулярных кластеров). Совершенно иные причины, предположительно приводящие к формированию «плеча» в статическом структурном факторе жидкого галлия, были приведены в работе [10]. Здесь высказывалась гипотеза о существовании в жидком галлии помимо обычного для металлического расплава ион-ионного взаимодействия также взаимодействия ковалентного типа. Тем не менее, эти предположения до сих пор не получили убедительного подтверждения [11, 12]. Недавно в работе [13] была высказана гипотеза о том, что появление «плеча» в главном максимуме $S(k)$ в случае расплава галлия может быть обусловлено так называемым средним порядком — структурным упорядочением на длинах, превышающих размер первой координационной сферы, — чему, предположительно, может способствовать типичный для металлов Фриделевский осциллирующий характер ион-ионного взаимодействия [14]. Однако отсутствие обозначенных выше

особенностей в форме $S(k)$ применительно к ряду других металлических расплавов (таких как Al, Pb, Au) ставит данную гипотезу под сомнение [15–18].

К настоящему времени достаточно достоверно установлено, что фазовая диаграмма галлия содержит, по крайней мере, семь кристаллических фаз [19]: одну термодинамически стабильную фазу с орторомбической структурой, известную как Ga I или α -Ga, которая формируется при атмосферном давлении ниже температуры плавления $T_m = 302.93$ К; четыре кристаллические (β -, γ -, δ - и ϵ -модификации твердотельного галлия), которые являются нестабильными, и две оставшиеся кристаллические структуры Ga II и Ga III, формирующиеся лишь при высоких давлениях [7]. В работе [20] на основе анализа экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей было сообщено об обнаружении двух новых кристаллических (ι -Ga и κ -Ga) фаз твердотельного галлия. Интересной особенностью галлия по сравнению с другими однокомпонентными металлическими системами помимо вышеупомянутого полиморфизма является его способность при достаточно быстрых охлаждениях формировать аморфную фазу (стекло), характеризующуюся высокой степенью структурного разупорядочения [21]. Так, при переохлаждении характерное «плечо» в статическом структурном факторе жидкого галлия расщепляется. В области глубоких переохлаждений, соответствующих аморфной фазе, это «плечо» трансформируется в два последовательно расположенных максимума [22]. Здесь весьма интересно отметить, что для большинства однокомпонентных аморфных систем подобное изменение в форме $S(k)$ соотносится скорее со вторым максимумом статического структурного фактора [23–26].

Помимо структурных особенностей жидкого галлия большое внимание уделяется изучению микроскопической динамики и транспортных свойств этого расплава [27–33]. Так, результаты исследования высокочастотной коллективной динамики жидкого галлия при температуре $T = 373$ К методом неупругого нейтронного рассеяния были представлены в работах [27, 34, 35]. Анализ формы спектров динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ позволил выявить наличие в законе дисперсии двух акустических ветвей [28], что позднее качественно подтвердилось экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [32, 36]. Трактовка экспериментальных данных, выполненная в рамках модели «затухающего гармонического осциллятора», указывает на то, что низкочастотная дисперсионная ветвь может быть обусловлена распростра-

няющимися в расплаве «акустико-подобными» поперечными колебательными процессами. Следует отметить, что признаки существования коллективных колебательных процессов такого типа обнаруживаются также в расплаве галлия при достаточно высоких давлениях [33]. Несмотря на наличие достаточно богатого экспериментального материала, предлагаемые объяснения упомянутых особенностей коллективной и одночастичной микроскопической динамики жидкого галлия, так же как и других жидких металлов, требуют дополнительной проверки, которая может быть выполнена, например, с помощью молекулярно-динамических расчетов.

Одной из целей настоящей работы является объяснение структурных особенностей жидкого галлия, проявляющихся в специфической форме статического структурного фактора $S(k)$ — величины, извлекаемой из экспериментальных данных по упругому и неупругому рассеянию нейтронов, дифракции рентгеновских лучей. Анализ экспериментальных данных по рассеянию нейтронов, расчет динамического структурного фактора, а также спектральных плотностей временных корреляционных функций продольного и поперечного потоков, выполненный на основе данных моделирования молекулярной динамики, выявил наличие в жидком галлии акустических колебаний продольной и поперечной поляризации. Кроме того, установлено, что рассчитанные дисперсионные кривые согласуются также с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и с результатами квантовомеханического моделирования. В работе обсуждаются одночастичная трансляционная динамика, ответственная за самодиффузию, а также вибрационная динамика частиц. Будет показано, что высокочастотные особенности плотности вибрационных состояний обусловлены колебательной динамикой частиц, участвующей в формировании «акустико-подобных» коллективных возбуждений продольной и поперечной поляризации. При этом форма плотности вибрационных состояний может быть однозначно воспроизведена в рамках обобщенной дебаевской модели.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование жидкого галлия было выполнено методом атомарной/молекулярной динамики при температуре $T = 313$ К ($T_m \approx 303$ К). Система состояла из $N = 13500$ атомов, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными

условиями. Взаимодействия между атомами галлия реализовывались на основе модели потенциала «погруженного» атома (ЕАМ-потенциала) [37, 38]. В ЕАМ-потенциалах помимо обычных парных межатомных взаимодействий вводятся определенным образом многочастичные взаимодействия [39]. Так, потенциальная энергия для металлов, описываемых ЕАМ-потенциалами, может быть представлена в виде

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

Здесь $\varphi(r_{ij})$ — парный потенциал межатомного взаимодействия, $\Phi(\rho_i)$ — потенциал «погружения», характеризующий эффективным образом многочастичные взаимодействия через электронную плотность i -го атома, т. е. ρ_i . Моделирование выполнялось в изобарически-изотермическом (NpT)-ансамбле. Для удержания системы в состоянии термодинамического равновесия применялись термостат и баростат Нозе–Гувера с параметром взаимодействия $\tau = 100.0$ пс [40]. Интегрирование уравнений движений атомов осуществлялось на основе алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом $dt = 10^{-15}$ с [41]. Образцы расплава галлия были получены для температур $T = 313, 400, 500, 600, 700, 823, 900, 1073, 1273$ К при давлении $p = 1.0$ атм. Для приведения системы в равновесие в каждом (p, T) -состоянии выполнялось 10^6 временных шагов в NpT -ансамбле и $1.2 \cdot 10^6$ шагов в NVT -ансамбле для вычисления временных и спектральных характеристик.

3. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по рассеянию нейтронов в жидком галлии выполнялся на времяпролетном спектрометре ДИН-2ПИ (реактор ИБР-2, г. Дубна) с начальной энергией нейтронов $E_0 = 7.65$ мэВ [34, 35, 42]. Разрешение спектрометра по энергии составляло $\Delta E \sim 0.5$ мэВ при волновых числах, сопоставимых с $k = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, что приблизительно соответствует положению главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$. Исследуемый интервал значений волнового числа k составил $(0.3; 2.7) \text{ \AA}^{-1}$.

Для анализа экспериментальных данных было выполнено разложение закона рассеяния на парциальные составляющие, связанные с различными видами рассеяния нейтронов на жидком галлии: квазиупругое когерентное и квазиупругое некогерентное рассеяния; неупругое когерентное и неупругое неко-

герентное, а также многократное рассеяние. Разложения по компонентам закона рассеяния были выполнены в соответствующем программном комплексе [43]. Оценка величины коэффициента самодиффузии в расплаве галлия осуществлялась из анализа данных по квазиупругому рассеянию. Когерентная квазиупругая составляющая рассматривалась для волнового числа, соответствующего положению главного максимума $k_m \approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ в статическом структурном факторе $S(k)$, а некогерентная квазиупругая — для области значений волнового числа $k < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$, т. е. малым углом рассеяния, где эффекты когерентности пренебрежимо малы. Так, коэффициент самодиффузии рассчитывался в рамках модифицированной модели твердых сфер [44], применяемой к описанию зависимости ширины когерентных квазиупругих пиков $\Delta\omega$ от волнового числа k и температуры T . Кроме того, коэффициент самодиффузии определялся другим способом, предполагающим интерпретацию ширины пиков некогерентного квазиупругого рассеяния в рамках закона диффузии Фика. В результате была найдена температурная зависимость коэффициента самодиффузии на температурном отрезке $T \in [320 \text{ К}; 793 \text{ К}]$ (см. разд. 5).

Экспериментальные данные по рассеянию использовались для оценки дисперсионных кривых, характеризующих высокочастотные коллективные возбуждения в жидком галлии. Для этого был выполнен анализ спектров динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, который связывается с интенсивностью неупругого когерентного рассеяния нейтронов $I(k, \omega)$ соотношением

$$I(k, \omega) \propto \int R(k, \omega') S(k, \omega - \omega') d\omega',$$

где $R(k, \omega)$ — функция экспериментального разрешения. Из положения максимумов и особенностей в спектрах $S(k, \omega)$ было установлено наличие двух высокочастотных мод и рассчитаны соответствующие дисперсионные кривые (см. разд. 6).

4. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПЛАВА ГАЛЛИЯ

4.1. Радиальное распределение частиц и структурный фактор

Информация о взаимном расположении частиц в системе содержится в статическом структурном факторе

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [g(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}, \quad (2)$$

являющейся величиной, непосредственно измеряемой в экспериментах по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [45]. Здесь $\rho = N/V$ — количественная плотность, $g(\mathbf{r})$ — функция радиального распределения, \mathbf{k} — волновой вектор и \mathbf{r} — радиус-вектор, характеризующий взаимное расположение частиц в произвольной паре. В случае отсутствия выделенных направлений, что уместно применительно к таким неупорядоченным системам как жидкости или аморфные материалы, зависимость от направления зондирующих частиц (лучей) по отношению к образцу можно пренебречь. Это позволяет представить выражение (2) в виде

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi\rho}{k} \int_0^\infty r [g(r) - 1] \sin(kr) dr = \\ = 1 - \frac{4\pi\rho}{k} \frac{d}{dk} \int_0^\infty [g(r) - 1] \cos(kr) dr, \quad (3)$$

где $k = |\mathbf{k}|$ — волновое число. Как видно из (3), статический структурный фактор $S(k)$ может быть связан с функцией радиального распределения $g(r)$ через синус- или косинус-преобразование Фурье.

В простой равновесной жидкости функция $g(r)$ имеет затухающий, осциллирующий около единичного значения, $g(r) = 1$, характер. При этом визуально различимыми, как правило, являются первые три-четыре максимума [8]. Это особенно явно проявляется в жидкостях с высокими плотностями при температурах, близких к температуре плавления T_m . Положения максимумов в $g(r)$ соответствуют характерным корреляционным длинам ближнего и среднего порядка, которые в случае кристаллических систем указывают на размеры координационных сфер (первой r_1 , второй r_2 , третьей r_3 и т. д.). Примечательно, что радиальное распределение $g(r)$ и соответствующий ему статический структурный фактор $S(k)$ имеют подобную форму: в статическом структурном факторе $S(k)$ также наблюдается главный (первый) максимум при k_m , и с дальнейшим ростом значений волнового числа k осциллирующий хвост в $S(k)$ устремляется к значению $S(k) = 1$. Несмотря на внешнее сходство в зависимостях величин $S(k)$ и $g(r)$ от k и r , установление точного соответствия между их отдельными характеристиками, что является важным при трактовке экспериментально измеряемого структурного фактора $S(k)$, представляется весьма затруднительным.

В простых однокомпонентных жидкостях межчастичное взаимодействие описывается сферическим потенциалом $U(r)$, содержащим минимум $U(r_0)$, положение которого определяет корреляционную длину, соотносимую с эффективным размером (удвоенным радиусом) частиц, $r_1 = r_0$ [8]. Функция радиального распределения и статический структурный фактор такой жидкости при плотностях, превышающих плотности соответствующего сверхкритического флюида, могут быть охарактеризованы рядом эмпирических особенностей.

1) Форма функции $g(r)$ достаточно хорошо воспроизводится линейной комбинацией гауссовых функций, количество которых соответствует количеству максимумов [8] (см. с. 144):

$$g(r) = \sum_i g_i(r), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (4)$$

где

$$g_i(r) = \frac{n_i}{\sqrt{2\pi\bar{\xi}_i^2}} \exp\left(-\frac{(r-r_i)^2}{2\bar{\xi}_i^2}\right). \quad (5)$$

Здесь n_i — эффективное i -е координационное число, величина $\bar{\xi}_i^2$ определяет ширину максимума, параметр r_i характеризует положение максимума и, тем самым, эффективный размер i -й координационной сферы.

2) Если определить расстояние между соседними максимумами в $g(r)$ через $(r_{i+1} - r_i)$, где $i = 1, 2, 3$, и оценить среднее значение

$$\overline{\Delta r} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (r_{i+1} - r_i), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (6)$$

то величина $2\pi/\overline{\Delta r}$ приближает значение волнового числа, характеризующее положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k_m)$, т. е.

$$k_m \approx 2\pi/\overline{\Delta r}. \quad (7)$$

3) В наборе $[r_1, (r_2 - r_1), (r_3 - r_2), \dots]$ значение величины r_1 , характеризующей размер первой координационной оболочки, является максимальным. При этом выполняется эмпирическое правило¹⁾

$$\frac{r_1}{r_2 - r_1} \geq 1.1. \quad (8)$$

¹⁾ На основе результатов работы [46] получаем следующее: в случае идеального кристалла выражение (8) трансформируется в равенство со значениями $r_1/(r_2 - r_1) = 2.42$ для ГЦК-, ГПУ-, ПК-решеток; $r_1/(r_2 - r_1) = 6.7$ для ОЦК-решетки и $r_1/(r_2 - r_1) = 1.89$ для тетраэдрической решетки.

4) Согласно другому эмпирическому правилу — правилу Хансена–Верле (the empiric Hansen–Verlet rule) [47] — при затвердевании простой жидкости высота главного максимума в статическом структурном факторе $S(k_m)$ превышает значение 2.85, тогда как в случае равновесной жидкости имеем $S(k_m) < 2.85$.

5) Отношение значений функции радиального распределения в первом минимуме, $g(r_{min})$, и первом максимуме, $g(r_1)$, определяет параметр Вендта–Абрахама (Wendt–Abraham parameter) [48]

$$r^{WA} = g(r_{min})/g(r_1).$$

Температурная зависимость параметра $r^{WA}(T)$ в области, содержащей переход жидкость–твердое тело, состоит из двух линейных участков с пересечением в точке перехода с критической температурой T_c . Как правило, параметр Вендта–Абрахама используется для оценки температуры перехода переохлажденной жидкости в стекло [23].

Детальный анализ локальных структурных свойств жидкого галлия удобно выполнить в сопоставлении с обозначенными особенностями структурных характеристик для случая простых жидкостей. На рис. 1 представлены функция радиального распределения частиц в жидком галлии $g(r)$ и статический структурный фактор $S(k)$ при различных температурах, $T \in [313 \text{ К}; 1273 \text{ К}]$, рассчитанных на основе данных моделирования атомарной динамики. Функция радиального распределения определялась с помощью выражения

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r} \right\rangle, \quad (9)$$

а статический структурный фактор $S(k)$ — через соотношения (3). Здесь V — объем моделируемой ячейки, величина $\Delta n_j(r)$ определяет число частиц в сферическом слое толщины Δr , удаленном на расстояние r от i -й частицы; скобками $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по всем частицам системы.

Кривые $g(r)$ и $S(k)$ на рис. 1, рассчитанные для жидкого галлия, внешне подобны тем, что соответствуют случаю простых жидкостей. Здесь выраженный максимум в $g(r)$ (в $S(k)$) с увеличением расстояния r (волнового числа k) сменяется быстро затухающими осцилляциями. Далее, высота главного максимума в статическом структурном факторе изменяется от $S(k_m) = 1.73$ при $T = 1273 \text{ К}$ до $S(k_m) = 2.3$ при $T = 313 \text{ К}$, что указывает на выполнение эмпирического правила Хансена–Верле, устанавливающего для простой жидкости $S(k_m) < 2.85$. Тем не менее, в структурных характери-

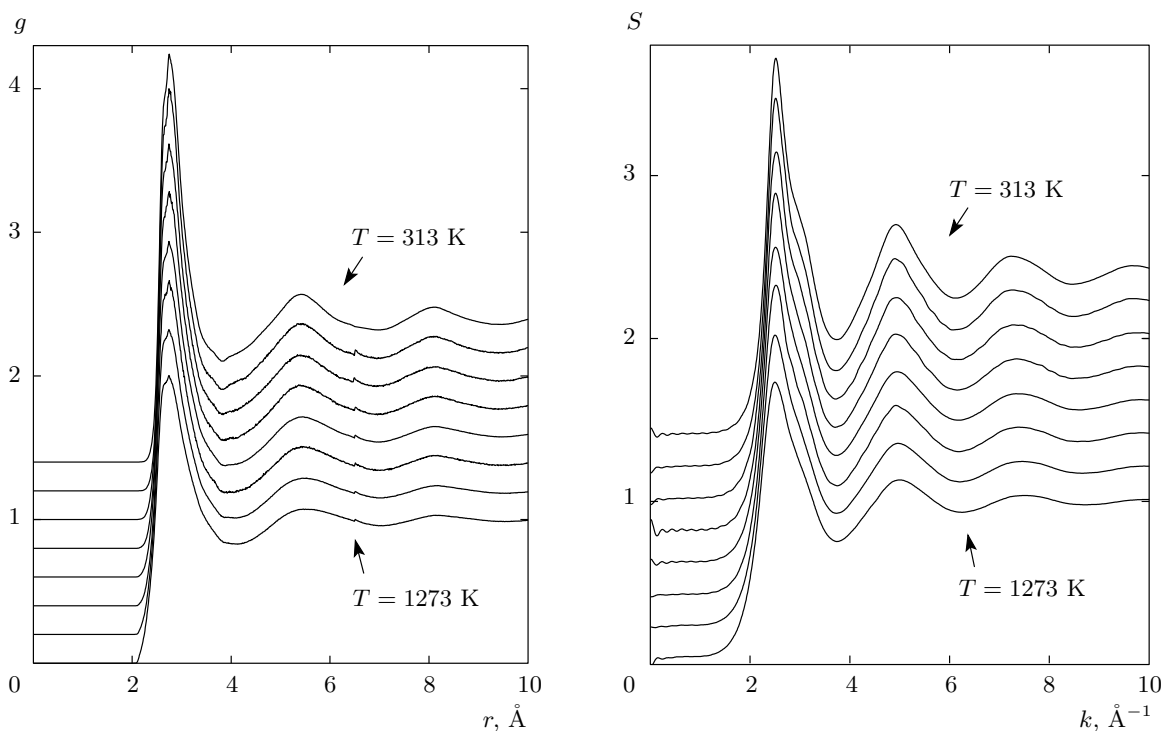


Рис. 1. Структурные характеристики жидкого галлия при различных температурах, полученные на основе данных моделирования атомарной динамики: функция радиального распределения (слева) и статический структурный фактор (справа). Значения на оси ординат соответствуют кривым, представленным для системы при температуре $T = 1273$ К; остальные кривые смещены вверх с шагом 0.2

как жидкого галлия имеются существенные различия по сравнению с простыми жидкостями. Так, например, оценка значений параметра Вендта–Абрахама обнаруживает его нелинейную (в отличие от простых жидкостей) зависимость от температуры. Параметр изменяется от $r^{WA} = 0.202$ при $T = 313$ К до $r^{WA} = 0.414$ при $T = 1273$ К. Далее, как видно на рис. 1, первый максимум в радиальном распределении $g(r)$ имеет выраженную асимметрию: правое крыло этого максимума значительно более пологое, чем левое. Подобная асимметрия также наблюдается в главном максимуме статического структурного фактора $S(k)$. При этом с уменьшением температуры в правой части главного максимума структурного фактора $S(k)$ в области $2.8 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ появляется характерное «плечо» (см. рис. 2).

Подгонка выражений (4) и (5) к экспериментальным данным для радиального распределения $g(r)$ обнаруживает, что приемлемое согласие может быть получено в случае, когда первый максимум $g(r)$ воспроизводится, по крайней мере, комбинацией трех гауссовых функций. В то же время, максимумы следующих порядков в $g(r)$ ($i = 2, 3, \dots$) жидкого гал-

лия воспроизводятся отдельными гауссианами вида (5). В качестве примера на рис. 3 представлена функция $g(r)$ жидкого галлия при температуре $T = 313$ К, рассчитанная на основе данных моделирования, и результат подгонки. Полученные из подгонки значения параметров, входящих в выражение (5), для данного случая представлены в таблице. Хотя приведенный в таблице набор значений не является однозначным для корректного воспроизведения формы $g(r)$ с заданной точностью — такое же согласие может наблюдаться с другими значениями параметров, — тем не менее, результаты подгонки указывают на то, что первая координационная сфера характеризуется не единственной корреляционной длиной, как это имеет место в простых жидкостях, а некоторым диапазоном длин. Так, в случае, представленном на рис. 3, диапазон корреляционных длин, по всей видимости, должен включать значения $r_1 = 2.72, 3.0 \text{ \AA}$, в то время как третий вклад с характерной корреляционной длиной $r = 3.6 \text{ \AA}$, сопоставимой с положением первого минимума в $g(r)$, учитывает поправку на равномерное распределение атомов на расстоя-

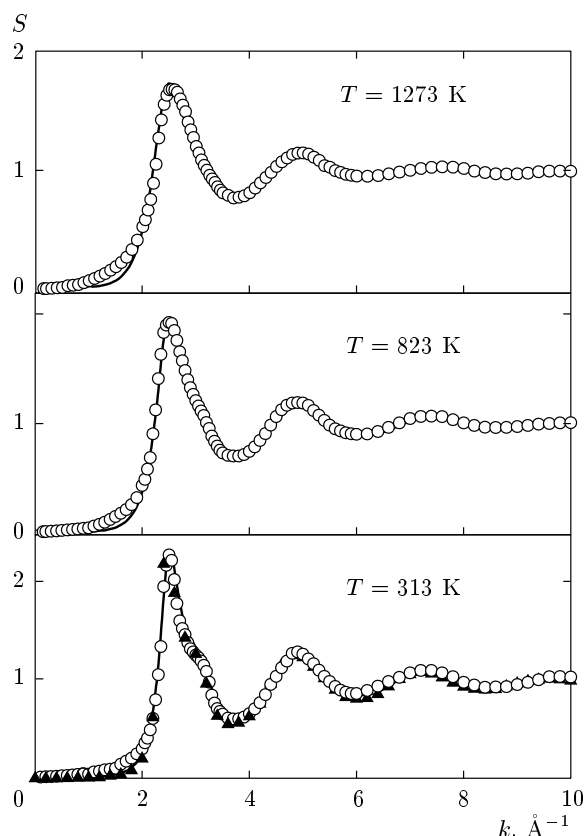


Рис. 2. Статический структурный фактор жидкого галлия при различных температурах. Сплошная линия представляет результаты моделирования; кружки — данные по рассеянию рентгеновских лучей [49]; треугольники — экспериментальные данные по дифракции нейтронов для системы при $T = 313$ К [6]

Таблица. Положения максимумов r_i в радиальном распределении $g(r)$ жидкого галлия при $T = 313$ К, а также значения параметров, получаемых при подгонке выражений (4) и (5) к экспериментальным данным для $g(r)$. Индекс i обозначает порядковый номер максимума ($i = 1, 2, 3, 4$). Примечание: первый максимум (при $i = 1$) в радиальном распределении $g(r)$ воспроизводится комбинацией из трех гауссианов вида (5)

i	1	2	3	4
$r_i, \text{Å}$	2.749	5.41	8.09	10.09
$r_i^{(g)}, \text{Å}$	2.72	3.0	3.6	5.30
$\xi_i^2, \text{Å}^2$	0.02	0.06	0.14	1.0
n_i	0.73	0.75	0.39	2.75

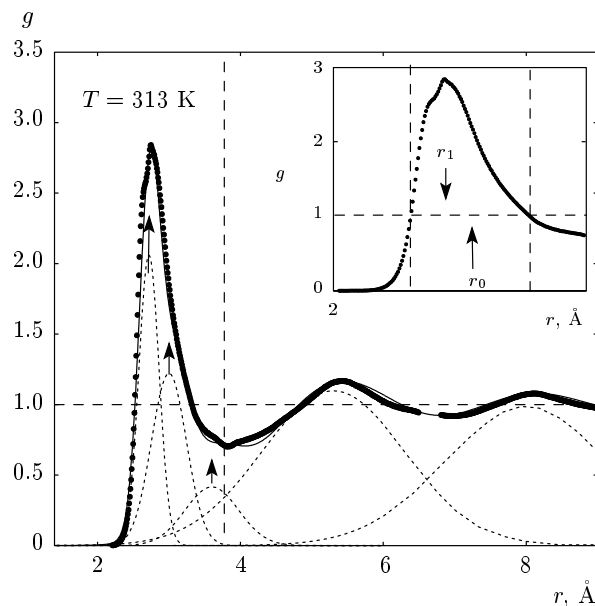


Рис. 3. Функция радиального распределения атомов в жидком галлии при температуре $T = 313$ К: символами представлены данные, извлеченные из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей [49]; сплошная линия — результат подгонки выражений (4) и (5); пунктиром показаны отдельные вклады, определяемые выражением (5). На вставке изображена функция радиального распределения, где $r_1 = 2.749 \text{ Å}$ соответствует фактическому положению острия первого максимума в $g(r)$, величина $r_0 = 2.93 \text{ Å}$ указывает на положение полуширины первого максимума для среза при значении $g(r) = 1$

ниях $r > r_1$, что характерно для жидкостей. Примечательно, что такой достаточно широкий разброс значений корреляционных длин, характеризующих взаимное расположение соседних частиц в пределах первой координации, оцениваемый в величину $r_{max}/r_{min} = 3.0/2.72 = 1.103$, также обнаруживается в кристаллическом галлии. А именно, стабильная кристаллическая фаза Ga I при нормальных условиях формирует базоцентрированную орторомбическую структуру таким образом, что ближайшие соседи располагаются на расстояниях 2.46, 2.70, 2.73 и 2.79 Å [3]. Данный набор значений имеет разброс $r_{max}/r_{min} = 2.79/2.46 = 1.134$, что вполне сопоставимо с оценочной величиной 1.103 для галлия в жидкой фазе при температуре $T = 313$ К.

Положения первых четырех максимумов в радиальном распределении $g(r)$ согласно выражению (6) производят $\Delta r \approx 2.64 \text{ Å}$, где в качестве расстояния $r_1 = 2.749 \text{ Å}$ выбирается положение острия первого

пика в $g(r)$ (см. рис. 3). Здесь волновое число k_m будет оцениваться в значение $2\pi/\overline{\Delta r} \approx 2.38 \text{ \AA}^{-1}$, что меньше величины $k_m \approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, которая указывает на положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$. Это отличается от того, что наблюдается в случае простых жидкостей.

Далее, в случае жидкого галлия нарушается типичное для простых жидкостей соотношение между характеристиками первой и второй координационных сфер, задаваемое неравенством (8). Так, из радиального распределения частиц в жидком галлии при $T = 313 \text{ К}$ получаем $r_1/(r_2 - r_1) = 1.03$. Следовательно, размер второй координационной сферы приблизительно равен удвоенному размеру первой координационной сферы, что является весьма необычным для объемной конденсированной фазы.

Жидкий галлий не может быть отнесен к классу простых жидкостей, главным образом, по причине того, что взаимодействие атомов здесь не воспроизводится сферическим потенциалом. Межчастичное взаимодействие в жидком галлии порождает конфигурации, при которых расположение даже ближайших соседей (в пределах первой координационной сферы) характеризуется некоторым диапазоном значений корреляционных длин. При этом «разрешается» появление таких пар частиц, которые в модельной простой жидкости, соответствующей жидкому галлию, должны находиться крайне близко друг к другу, или слипаться. Это можно показать с помощью простого анализа радиального распределения. Так, в простой жидкости первый максимум $g(r)$ имеет практически симметричную форму в верхней полуплоскости, определяемой значениями $g(r) \geq 1$, а следовательно, острие располагается посередине максимума, т.е. $r_0 \approx r_1$. Как видно на вставке к рис. 3, в случае жидкого галлия острие максимума смещено в область малых r , а именно $r_1 < r_0$. В случае простой жидкости, соответствующей жидкому галлию, из этих двух характерных длин именно величина r_0 могла бы определять равновесное межчастичное расстояние. В этом можно убедиться, подставляя значение r_0 вместо r_1 и проверяя эмпирические правила, приведенные выше. Выполнение соотношения (5) для первого максимума $g(r)$ с $r_0 \rightarrow r_1$ является очевидным. Далее, при $r_0 \rightarrow r_1$ из соотношения (6) находим $\overline{\Delta r} \approx 2.58 \text{ \AA}$ и $k_m = 2\pi/\overline{\Delta r} = 2.43 \text{ \AA}^{-1}$, что приближает действительное положение пика в структурном факторе: $k_m \approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$. И, наконец, для неравенства (8) также получаем подтверждение: $r_0/(r_2 - r_0) \geq 1.1$.

Таким образом, появление «плеча» в правой части главного максимума статического структурного

фактора $S(k)$ в области $2.8 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ в случае $T = 313 \text{ К}$ (см. рис. 2) может быть объяснено преобладанием корреляций с характерными длинами $2.5 \text{ \AA} - 2.65 \text{ \AA}$, определяющими в $g(r)$ среднее расстояние между максимумами $\overline{\Delta r}$ и смещающими острие главного максимума статического структурного фактора $S(k)$ влево от центра.

4.2. Результаты кластерного анализа. Локальные структурные свойства

Квазитвердотельная трактовка структурных и динамических свойств жидкостей [8] обычно строится на аналогии с подобными свойствами в кристаллах. В такой трактовке, как правило, предполагается наличие в жидкости упорядоченных областей (например, локальных кристаллических доменов-кластеров, кристаллитов) или же жидкость рассматривается как макроскопическая кристаллическая фаза, характеризующаяся избытком дефектов и проявляющая упругие свойства наряду с вязкими. Учитывая то обстоятельство, что обсуждаемые в настоящей работе структурные особенности в расплаве галлия становятся выраженными при температурах близких к температуре плавления, вполне приемлемым представляется предположение о том, что эти особенности могут быть отчасти обусловлены существованием в расплаве кристаллических кластеров. Подобные соображения высказывались в работе [9]. Наличие данных моделирования молекулярной динамики, обнаруживающих полное согласие с экспериментально измеряемой структурной характеристикой — статическим структурным фактором (см. рис. 2), — позволяет выполнить проверку предположения о существовании в расплаве галлия упорядоченных локальных атомарных групп. Для этого удобно использовать кластерный анализ, предложенный Волде–Френкелем [50] и основанный на расчете локальных параметров ориентационного порядка для каждой i -й частицы [51]:

$$q_6(i) = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \right|^2 \right)^{1/2}, \quad (10)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$ — индекс рассматриваемой частицы, j — индекс соседней частицы (т.е. частицы, входящей в первый координационный слой), и $N_b(i)$ — число соседей i -й частицы; $Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ — сферические гармоники; θ_{ij} и φ_{ij} — полярный и азимутальный

ный углы, образованные радиус-вектором \mathbf{r}_{ij} в координатной системе.

Вид распределения по значениям локального параметра порядка, $P[q_6(i)]$, зависит от типа системы. Так, в случае однокомпонентной жидкости распределение является симметричным и имеет максимум в области значений $q_6 \leq 0.4$; для идеального кристалла с ГЦК-решеткой максимум распределения располагается в области $q_6 = [0.45; 0.46]$; и в случае идеальной ОЦК-решетки максимум распределения находится в области с более высокими значениями: $q_6 = [0.52; 0.55]$.

Глобальный параметр ориентационного порядка, характеризующий степень ориентационного упорядочения во всей системе, может быть определен в виде [52]

$$Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \right|^2 \right)^{1/2}. \quad (11)$$

В случае неупорядоченной системы имеем $Q_6 \rightarrow 0$; тогда как для идеальных кристаллических структур получаем следующие значения: $Q_6^{(\text{ГЦК})} = 0.5745$; $Q_6^{(\text{БЦК})} = 0.5106$; $Q_6^{(\text{ОЦК})} = 0.3536$; $Q_6^{(\text{ГПУ})} = 0.4848$ и т.д. [52].

Результаты кластерного анализа, выполненные на основе данных моделирования атомарной динамики жидкого галлия, не нашли подтверждения того, что в системе при температурах $T \in [313 \text{ К}; 1273 \text{ К}]$ присутствуют какие-либо локальные атомарные группы, которые могли бы быть отнесены к кристаллическим кластерам. Так, рассчитанный параметр ориентационного порядка Q_6 на данном температурном интервале принимает значения $Q_6 = 0.005 \pm 0.002$, что указывает на высокую неупорядоченность системы, характерную для равновесной жидкости.

Далее, вычисленное для жидкого галлия при температуре $T = 313 \text{ К}$ распределение по значениям локального параметра порядка, $P(q_6)$, для наглядности сопоставляется на рис. 4 с распределениями для леннард-джонсовской жидкости и для кристаллических фаз с ГЦК- и ОЦК-решетками. Как видно на рисунке, в случае жидкого галлия распределение $P(q_6)$ является симметричным и имеет форму, соответствующую распределению леннард-джонсовской жидкости. Более того, распределение $P(q_6)$ для жидкого галлия аккуратно воспроизводится зависимостью вида

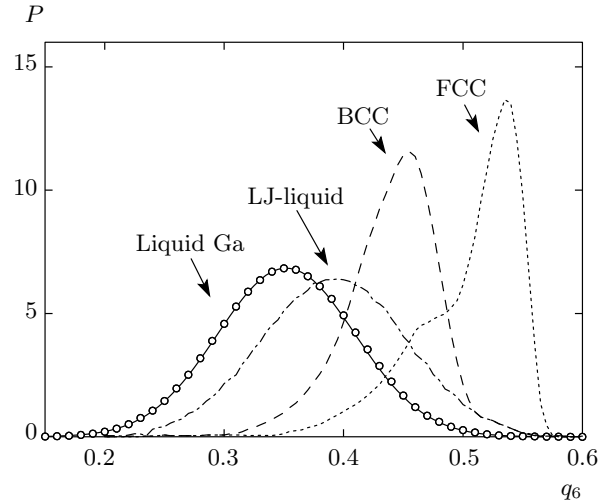


Рис. 4. Распределение по значениям локального параметра ориентационного порядка, $P[q_6(i)]$, для жидкого галлия при температуре $T = 313 \text{ К}$: кружки — результат кластерного анализа с данными моделирования, сплошная линия — подгонка распределением вида (12), а также для идеального кристалла с ГЦК-решеткой (пунктир), с ОЦК-решеткой (штриховая линия), равновесной леннард-джонсовской жидкости (штрихпунктир) на основе данных из работы [50]

$$P(q_6) = A \exp[-C(q_6 - q_6^{max})^2], \quad (12)$$

где $A = 6.84$, $C = 150$ и $q_6^{max} = 0.352$. Таким образом, максимум распределения, расположенный в точке $q_6^{max} = 0.352$, смещен в область более низких значений по сравнению с леннард-джонсовской жидкостью, где $q_6^{max} = 0.395$. Это указывает на то, что жидкий галлий (даже при $T = 313 \text{ К}$, т.е. вблизи плавления) представляет собой однородную неупорядоченную систему, в которой, по всей видимости, отсутствуют какие-либо стабильные локализованные упорядоченные структуры.

5. САМОДИФФУЗИЯ ЖИДКОГО ГАЛЛИЯ

Коэффициент самодиффузии может быть определен на основе данных моделирования атомарной динамики через соотношение Эйнштейна [53]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle}{6t}, \quad (13)$$

где

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N |\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)|^2 \right\rangle \quad (14)$$

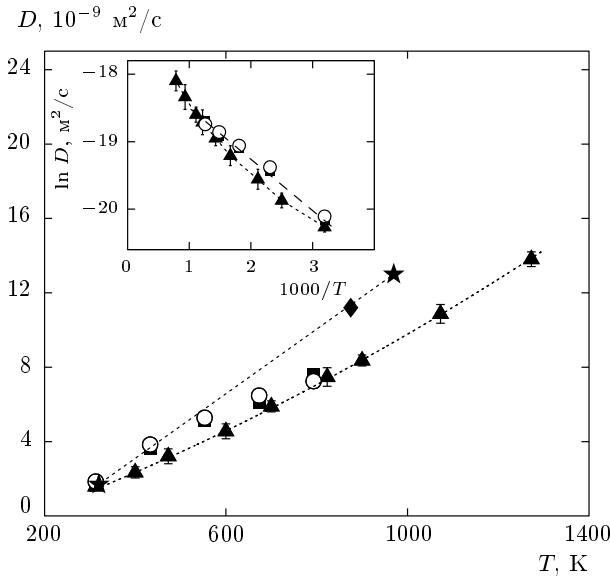


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии $D(T)$ расплава галлия: темные треугольники — результаты моделирования атомарной динамики; кружки и квадраты — экспериментальные результаты из некогерентного и когерентного рассеяния нейтронов в жидком галлии [34]; ромб — экспериментальный результат [31]; звездочки — результаты молекулярно-динамического расчета [30]. На вставке прямая штриховая линия представляет результат подгонки выражения (13) к экспериментальным значениям

— среднеквадратичное смещение; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю частиц. На рис. 5 значения коэффициента самодиффузии жидкого галлия, рассчитанные для температурной области $T \in [313 \text{ К}; 1273 \text{ К}]$ на основе молекулярно-динамических результатов с потенциалом «погруженного» атома, сравниваются с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов [34]. Как видно на рисунке, результаты моделирования атомарной динамики имеют достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными. При этом значения коэффициента самодиффузии D при температурах $T = 313 \text{ К}$ и $T \sim 790 \text{ К}$ практически идентичны экспериментальным, в то время как в промежуточной температурной области от 350 К до 730 К имеются незначительные расхождения. Из представления температурной зависимости коэффициента самодиффузии в логарифмической шкале (вставка к рис. 5) следует, что данные по рассеянию укладываются на прямую линию и, следовательно, воспроизводятся известным выражением вида [8]

$$D = D_0 \exp(-E_a/k_B T). \quad (15)$$

В случае экспериментальных данных получаем значения для энергии активации $E_a = 1.01 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ и предэкспоненциального множителя $D_0 = 1.87 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. С другой стороны, результаты моделирования указывают скорее на то, что самодиффузия в жидком галлии в пределах охваченной температурной области не воспроизводится выражением (15) с фиксированными E_a и D_0 . Оценочные расчеты дают значения $E_a = 9.73 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ и $D_0 = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ для участка $T \in [313 \text{ К}; 600 \text{ К}]$, а также $E_a = 1.68 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ и $D_0 = 3.44 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ для температурной области $T \in [600 \text{ К}; 1273 \text{ К}]$.

6. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА: КОЛЛЕКТИВНАЯ И ОДНОЧАСТИЧНАЯ

Особенности одночастичной динамики, а также коллективной колебательной динамики, связанной с распространением акустико-подобных волн в многочастичной системе, полностью отражаются в спектральных плотностях автокорреляционной функции скорости частиц $\tilde{Z}(\omega)$ и временных корреляционных функций (ВКФ) продольного (L) и поперечного (T) потоков, соответственно $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и $\tilde{C}_T(k, \omega)$. Здесь величина $\tilde{Z}(\omega)$ определяется как [54, 55]

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\langle \vartheta(0)\vartheta(t) \rangle}{\langle |\vartheta|^2 \rangle} e^{i\omega t} dt, \quad (16)$$

где $\langle |\vartheta|^2 \rangle = 3k_B T/m$ — среднеквадратичная скорость частицы массы m . Следует отметить, что спектральная плотность $\tilde{Z}(\omega)$ идентична приведенной плотности состояний, связанных с одночастичной вибрационной динамикой (плотность вибрационных состояний) [53], для которой условие нормировки имеет вид

$$\int_0^\infty \tilde{Z}(\omega) d\omega = 1.$$

Спектральные плотности ВКФ продольного и поперечного потоков могут быть определены как [56]

$$\tilde{C}_\alpha(k, \omega) = \frac{1}{t_M} \left| \int_0^{t_M} j_\alpha(k, t) e^{i\omega t} dt \right|^2, \quad \alpha = \{L, T\}, \quad (17)$$

где

$$j_L(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N \left(\mathbf{e}_k, \vartheta_l(t) \right) e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))} \quad (18)$$

— динамическая переменная, соответствующая продольному потоку, и

$$j_T(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N \left| \left[\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t) \right] \right| e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))} \quad (19)$$

представляет динамическую переменную, характеризующую поперечный поток. В выражениях (18) и (19) скобки (\cdot, \cdot) и $[\cdot, \cdot]$ обозначают соответственно скалярное и векторное произведения, величины $\mathbf{r}_l(t)$ и $\boldsymbol{\vartheta}_l(t)$ определяют радиус-вектор и скорость l -го атома в момент времени t ; \mathbf{e}_k — единичный вектор, сонаправленный с волновым вектором \mathbf{k} ; и t_M — временной масштаб, на котором отслеживается эволюция системы.

С другой стороны, спектральные плотности $\tilde{Z}(\omega)$ и $\tilde{C}_L(k, \omega)$ имеют непосредственную связь с величинами, измеряемыми в опытах по неупругому рассеянию нейтронов, — динамическим структурным фактором

$$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \times \sum_{l,j} \left\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l(0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \right\rangle \quad (20)$$

и функцией некогерентного рассеяния

$$S_s(k, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \times \sum_j \left\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \right\rangle. \quad (21)$$

Так, для пары величин $\tilde{Z}(\omega)$ и $S_s(k, \omega)$ в длинноволновом пределе имеем [53]

$$\tilde{Z}(\omega) = \omega^2 \lim_{k \rightarrow 0} \frac{S_s(k, \omega)}{k^2}, \quad (22)$$

в то время как из выражений (17), (18) и (20) получаем

$$\tilde{C}_L(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(k, \omega). \quad (23)$$

Плотности вибрационных состояний жидкого галлия для некоторых температур, рассчитанные на основе данных моделирования атомарной динамики, представлены на рис. 6. Как следует из рисунка, для охваченной температурной области $T \in [313 \text{ K}, 1273 \text{ K}]$ приведенные спектральные кривые демонстрируют выраженные различия лишь

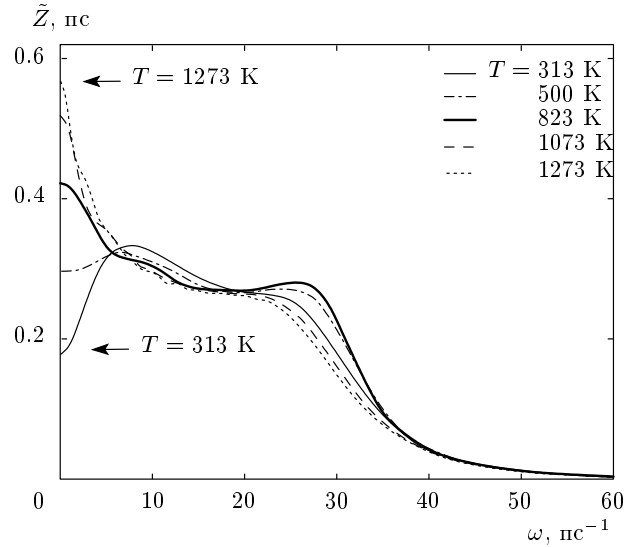


Рис. 6. Плотность вибрационных состояний жидкого галлия при температурах $T = 313, 500, 823, 1073, 1273 \text{ K}$, рассчитанная на основе данных моделирования атомарной динамики

при частотах $\omega < 7 \text{ пс}^{-1}$ и $20 \text{ пс}^{-1} < \omega < 35 \text{ пс}^{-1}$. Если компонента плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(\omega_a)$ на некоторой ненулевой частоте, $\omega_a \neq 0$, характеризует вклад колебательного процесса с соответствующей частотой ω_a , то интенсивность $\tilde{Z}(\omega = 0)$ (на нулевой частоте) характеризует процесс самодиффузии, что следует непосредственно из соотношения Кубо–Грина:

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} \frac{\langle \boldsymbol{\vartheta}(0) \boldsymbol{\vartheta}(t) \rangle}{\langle |\boldsymbol{\vartheta}|^2 \rangle} dt = \frac{\pi}{2} \frac{k_B T}{m} \lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{Z}(\omega). \quad (24)$$

Другими словами, большему значению $\tilde{Z}(0)$ соответствует большее значение коэффициента самодиффузии D . Как видно на рис. 6, с уменьшением температуры величина $\tilde{Z}(0)$ также уменьшается, что полностью согласуется с результатами по температурной зависимости коэффициента самодиффузии (разд. 5, см. выше). Далее, при сравнительно высоких температурах $T \geq 600 \text{ K}$ максимум $\tilde{Z}(\omega)$ располагается на нулевой частоте, что указывает на ведущую роль в одночастичной динамике диффузионного режима по сравнению с колебательными степенями свободы. С уменьшением температуры от значения $T \approx 600 \text{ K}$ в плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(\omega)$ появляются выраженные максимумы, располагающиеся на частотах $\omega \sim 8 \pm 1 \text{ пс}^{-1}$ и $\omega \sim 28 \pm 2 \text{ пс}^{-1}$. При этом в низкотемпературной области, $T \leq 600 \text{ K}$, интенсивности этих высокочастотных компонент $\tilde{Z}(\omega)$

превышают значение $\tilde{Z}(\omega = 0)$, что может указывать на переход ведущей роли в одночастичной динамике от диффузионного к колебательному режиму. Напомним, что при подгонке $D(T)$ аррениусовской зависимостью (15) именно значение $T \approx 600$ К соответствует переходной температуре, при которой меняются параметры D_0 и E_a (см. разд. 5).

В работе [57] подробно обсуждаются существующие способы идентификации условного перехода жидкости от режима, где твердотельно-подобные особенности преобладают, к режиму с газоподобным поведением в микроскопической динамике. В качестве критерия предлагается величина R , определяемая через отношение временных масштабов диффузионного и колебательного процессов. Линия на фазовой диаграмме, соответствующая этому переходу со значением критерия $R = 1$, в работе [57] обозначается как линия Френкеля. Развивая идеи работы [57], в качестве альтернативы можно предложить осуществлять численную оценку временных масштабов диффузионного и колебательного процессов через высоты нулевой компоненты в плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(0)$ и высокочастотного максимума (либо плеча) $\tilde{Z}(\omega \neq 0)$, т. е.

$$R = \frac{\tilde{Z}(0)}{\tilde{Z}(\omega \neq 0)}. \quad (25)$$

На рис. 7 представлены спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, рассчитанные на основе данных моделирования атомарной динамики жидкого галлия при температуре $T = 313$ К и различных значениях волнового числа k . Отметим, что для данной температуры волновое число $k_m = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ определяет положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$ (см. рис. 2), а значение $k_m/2 = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ дает оценку границы псевдозоны Бриллюэна. В спектрах $S(k, \omega)$ на интервале волнового числа k от малых значений вплоть до $k \approx 2k_m/3$ отчетливо проявляется трехпиковая форма, содержащая центральный максимум (при $\omega = 0$) и высокочастотный симметричный дублет (с характеристическими частотами $\pm\omega_c \neq 0$). Поскольку высокочастотные пики в $S(k, \omega)$ связываются с акустическими возбуждениями, их положения в спектрах при фиксированных k могут быть использованы для построения оценочных дисперсионных кривых $\omega_c(k)$. Здесь следует отметить, что действительным (а не оценочным) дисперсионным зависимостям соответствуют максимумы в спектральных плотностях продольного и поперечного потоков,

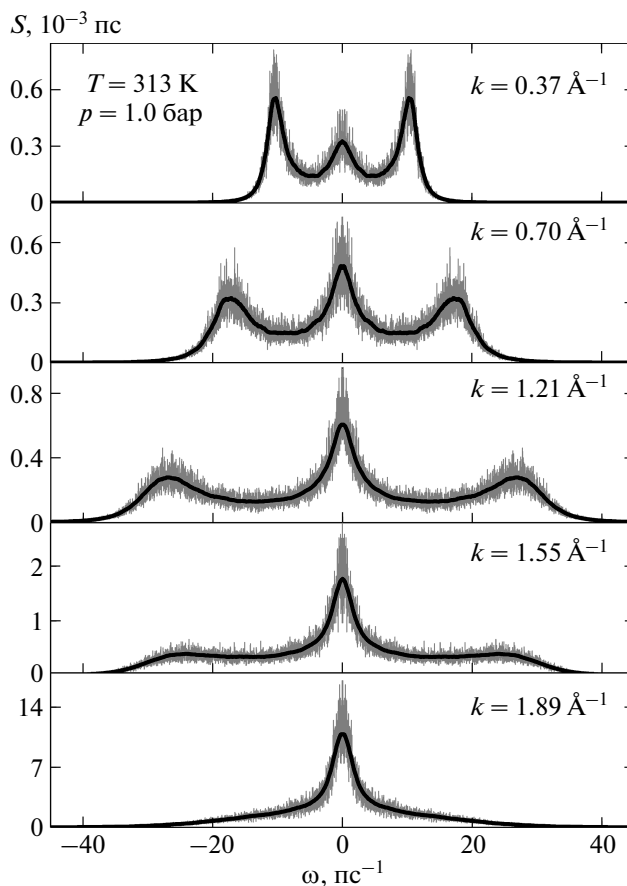


Рис. 7. Спектры динамического структурного фактора жидкого галлия при температуре $T = 313$ К и разных значениях волнового числа k

$\tilde{C}_L(k, \omega)$ и $\tilde{C}_T(k, \omega)$ [58]²⁾.

Спектральные плотности $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и $\tilde{C}_T(k, \omega)$, рассчитанные для жидкого галлия при температуре $T = 313$ К на основе данных моделирования, представлены на рис. 8. Спектры обеих величин, характеризующих коллективную динамику продольной и поперечной поляризаций, содержат высокочастотные максимумы. При этом, если положение максимума в $\tilde{C}_L(k, \omega)$ действительно практически совпадает с положением неупругой компоненты динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, то положение максимума в спектральной плотности ВКФ поперечного потока $\tilde{C}_T(k, \omega)$ характеризуется более низкими значениями (при фиксированном и одинаковом k). Это отчетливо видно из дисперсионных

²⁾ Как видно из выражения (23), динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ непосредственно связан с величиной $\tilde{C}_L(k, \omega)$. Условия появления максимумов в этих величинах различны, хотя и могут производить близкие результаты.

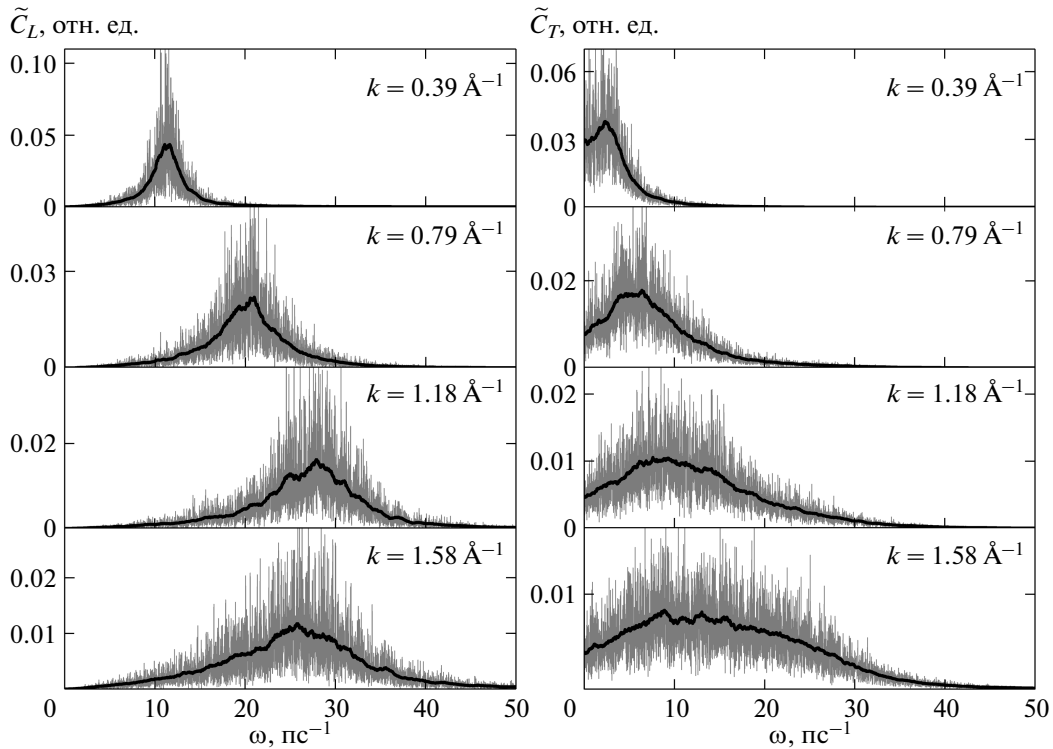


Рис. 8. Спектральные плотности ВКФ продольного потока $\tilde{C}_L(k, \omega)$ (левая часть) и поперечного потока $\tilde{C}_T(k, \omega)$ (правая часть) жидкого галлия при температуре $T = 313$ К и разных значениях волнового числа k

кривых акустических колебаний продольной и поперечной поляризации, рассчитанных на основе спектральных плотностей $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и $\tilde{C}_T(k, \omega)$, представленных на рис. 9. В области малых значений волнового числа ($k \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) дисперсионные кривые $\omega_c^L(k)$ и $\omega_c^T(k)$ имеют практически линейные зависимости с наклонами, позволяющими выполнить оценку значений скоростей звука $v_L = 2523 \text{ м/с}$ и $v_T = 798 \text{ м/с}$. Однако если верхняя дисперсионная кривая берет начало с нулевого значения волнового числа k , то нижняя дисперсионная ветвь на интервале $0 < k \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ отсутствует: максимум в спектре $\tilde{C}_T(k, \omega)$ для этой области значений k располагается строго на нулевой частоте. Далее, максимум в спектре $\tilde{C}_T(k, \omega)$ смещается в область ненулевых частот лишь при $k > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Такое поведение в дисперсионной ветви $\omega_c^T(k)$ обусловлено отсутствием упругого отклика системы на пространственных масштабах, превышающих $l = (2\pi/0.25 \text{ \AA}^{-1}) \approx 25 \text{ \AA}$.

Дисперсионные кривые внешне напоминают акустические дисперсионные ветви в кристаллах: с увеличением k частоты $\omega_c^{L,T}$ изначально растут, достигают максимумов, и затем демонстрируют спад. Примечательно, что максимумы в дисперсионных

кривых выходят за пределы первой псевдозоны Бриллюэна, граница которой для данной температуры определяется значением 1.25 \AA^{-1} , и располагаются при $k \approx 1.45 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует значению волнового числа Дебая $k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3} = 1.46 \text{ \AA}^{-1}$. Как видно на рис. 9, полученные результаты молекулярно-динамического расчета для дисперсионных кривых хорошо согласуются с данными по неупругому рассеянию нейтронов, с результатами квантовомеханического моделирования [32], а также с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [32], где значения $\omega_c^T(k)$ — две точки для «Т-моды» на рисунке — оценивались из особенностей в формах экспериментальных спектров динамического структурного фактора.

Весьма важным представляется то, что дисперсионные зависимости позволяют внести понимание в интерпретацию формы плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(\omega)$. Как было показано выше (рис. 6), спектральная плотность $\tilde{Z}(\omega)$ жидкого галлия при температуре $T = 313$ К имеет бимодальный характер. Из сопоставления дисперсионных кривых $\omega_c^{L,T}(k)$ и спектральной плотности $\tilde{Z}(\omega)$, как это

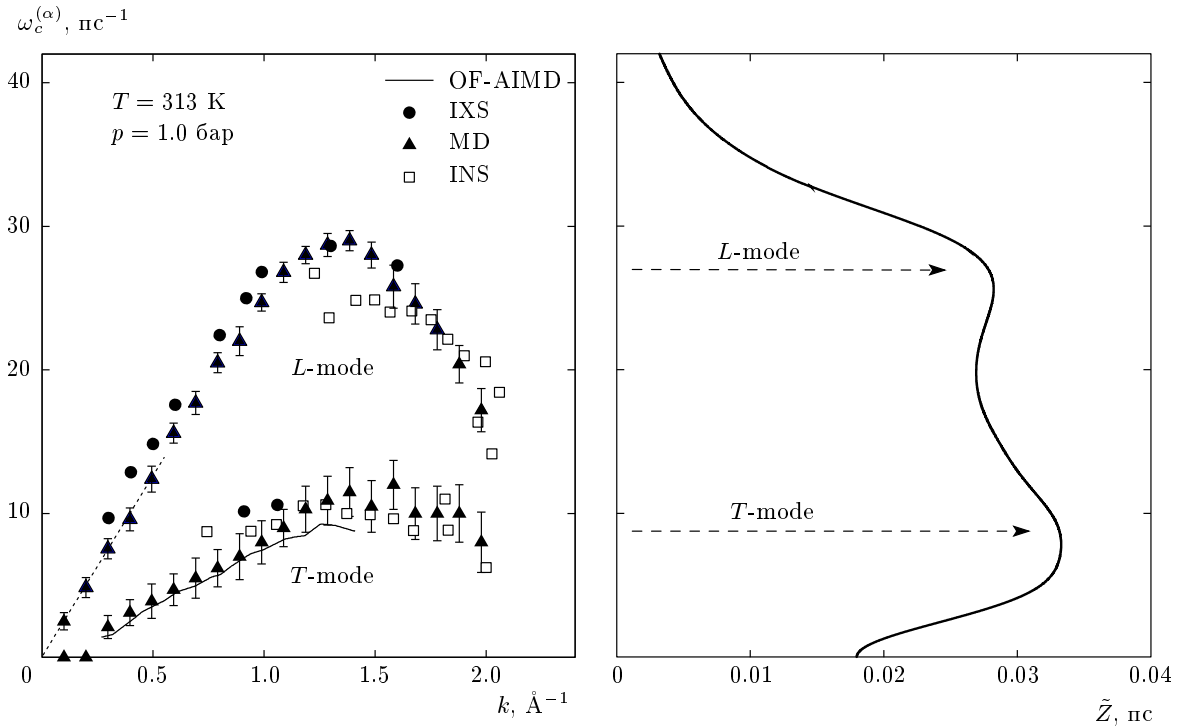


Рис. 9. Слева изображена дисперсия коллективных возбуждений $\omega_c^{(\alpha)}(k)$ продольной $\{\alpha \equiv L\}$ и поперечной $\{\alpha \equiv T\}$ поляризации: треугольники представляют результаты моделирования атомарной динамики; квадраты — результаты трактовки данных по неупругому рассеянию нейтронов; кружки — экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [32]; сплошная линия — оценка дисперсионной ветви поперечных акустических колебаний, выполненная на основе результатов квантовомеханического моделирования [32]. Наклоны интерполяционной (для L -моды) и экстраполяционной (для T -моды) прямых в область малых волновых чисел определяют соответствующие скорости звука $v_L = 2523$ м/с и $v_T = 798$ м/с. Справа представлена спектральная плотность автокорреляционной функции скорости $\tilde{Z}(\omega)$ атомов расплава галлия при температуре $T = 313$ К

представлено на рис. 9, видно, что появление низкочастотного пика в $\tilde{Z}(\omega)$ обусловлено колебательным движением частиц, дающим вклад в акустическую моду поперечной поляризации, в то время как особенности высокочастотного пика в $\tilde{Z}(\omega)$ — колебательным движением частиц, формирующим акустические волны продольной поляризации. С другой стороны, величина $\tilde{Z}(\omega)$ содержит информацию о процессах, связанных с колебательным движением частиц на всех возможных длинах $l = 2\pi/k$ независимо от направления. Такие соображения позволяют в рамках обобщенной дебаевской модели представить величину $\tilde{Z}(\omega)$ в виде [59]

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{2m}{k_B T k_D^3} \times \int_0^{k_D} k^2 \left[\tilde{C}_L(k, \omega) + 2\tilde{C}_T(k, \omega) \right] dk, \quad (26)$$

где k_D — волновое число Дебая, N — число частиц

и V — объем системы. На основе имеющихся спектров продольного и поперечного потоков $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и $\tilde{C}_T(k, \omega)$ был выполнен численный расчет интегрального выражения (26). При этом шаг интегрирования Δk составлял 0.1 \AA^{-1} , нижний предел в интеграле был задан значением 0.1 \AA^{-1} , а верхний предел составил $k_D \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Результаты численного расчета выражения (26) приведены на рис. 10, где они сопоставляются с величиной $\tilde{Z}(\omega)$, полученной непосредственно из молекулярно-динамических расчетов. Как видно на рисунке, выражение (26) точно воспроизводит все основные особенности плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(\omega)$. Это полностью подтверждает сформулированные выше выводы о том, что форма $\tilde{Z}(\omega)$ определяется колебательными модами, которые участвуют в формировании акустических волн поперечной и продольной поляризации. Выражение (26) позволяет выполнить разделение и оценку отдельных вкладов:

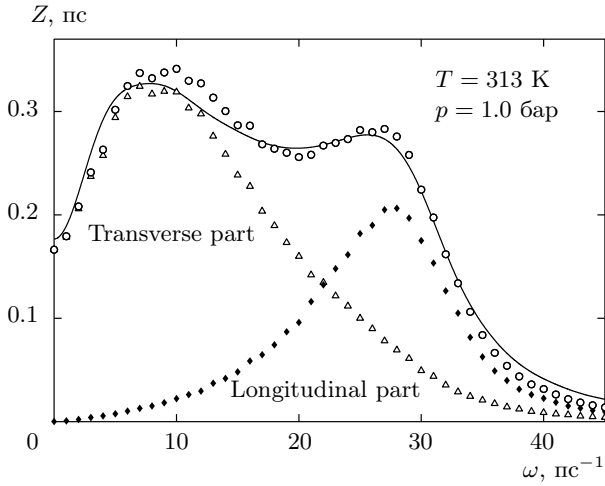


Рис. 10. Спектральная плотность автокорреляционной функции скорости частиц жидкого галлия при температуре $T = 313$ К: сплошная линия — результаты компьютерного моделирования атомарной/молекулярной динамики; кружки — результаты теоретических расчетов, выполненных по формуле (26). Ромбы и треугольники соответствуют продольному и поперечному вкладам $\tilde{Z}_L(\omega)$ и $\tilde{Z}_T(\omega)$

$$\tilde{Z}(\omega) = \tilde{Z}_L(\omega) + \tilde{Z}_T(\omega), \quad (27a)$$

$$\tilde{Z}_L(\omega) = \frac{2m}{k_B T k_D^3} \int_0^{k_D} k^2 \tilde{C}_L(k, \omega) dk, \quad (27b)$$

$$\tilde{Z}_T(\omega) = \frac{4m}{k_B T k_D^3} \int_0^{k_D} k^2 \tilde{C}_T(k, \omega) dk. \quad (27c)$$

Как видно на рис. 10, положения максимумов в $\tilde{Z}_L(\omega)$ и $\tilde{Z}_T(\omega)$ соответствуют максимумам в исходном спектре $\tilde{Z}(\omega)$. Так, максимум вклада $\tilde{Z}_L(\omega)$ приходится на частоту примерно 28 ps^{-1} , а максимум в $\tilde{Z}_T(\omega)$ располагается на частоте около 8 ps^{-1} .

Далее, из выражения (23) следует, что

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{C}_L(k, 0) = 0, \quad (28)$$

и интегральное выражение (27b) дает

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{Z}_L(k, 0) = 0. \quad (29)$$

Следовательно, нулевая компонента плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(0)$ определяется лишь величиной $\tilde{Z}_T(0)$, а соотношение Кубо–Грина для коэффициента самодиффузии (24) может быть записано в виде

$$D = \frac{2\pi}{k_D^3} \int_0^{k_D} k^2 \tilde{C}_T(k, 0) dk. \quad (30)$$

Ниже будет показано, что данное выражение позволяет получить модифицированное соотношение Эйнштейна–Стокса. Далее, из выражений (27) и (29) находим

$$\tilde{Z}(0) = \frac{4m}{k_B T k_D^3} \int_0^{k_D} k^2 \tilde{C}_T(k, 0) dk, \quad (31)$$

откуда появляется дополнительное понимание низкочастотного поведения величины $\tilde{Z}(\omega)$, содержащей компоненту $\tilde{Z}(\omega = 0)$ с ненулевыми значениями, что не реализуется для кристаллов. Так, из выражения (31) следует, что интенсивность компоненты $\tilde{Z}(\omega = 0)$ формируется низкочастотными колебательными процессами, учитываемыми спектральной плотностью $\tilde{C}_T(k, \omega)$ в диапазоне волновых чисел $k \in [0; k_D]$. Таким образом, рост интенсивности компоненты $\tilde{Z}(\omega = 0)$ с увеличением температуры расплава может быть обусловлен расширением области волновых чисел k , где максимум в спектральной плотности $\tilde{C}_T(k, \omega)$ приходится на нулевую частоту. На дисперсионной кривой $\omega_c^T(k)$ это будет проявляться в том, что с ростом температуры должна увеличиваться область волновых чисел (от длинноволнового предела), на которой в дисперсии наблюдается провал, т. е. $\omega_c^T(k) = 0$ (см. рис. 9).

В работе [60] для интерпретации плотности вибрационных состояний $\tilde{Z}(\omega)$ молекул воды, рассчитанной на основе моделирования молекулярной динамики с некоторым модельным потенциалом, был использован упрощенный метод, согласно которому контур $\tilde{Z}(\omega)$ подгоняется набором лоренцевых функций. Полагается, что лоренцевы функции воспроизводят отдельные режимы — моды вибрационной динамики частиц, — а количество этих элементарных функций определяется особенностями исходного спектра $\tilde{Z}(\omega)$: как правило, максимумами и уширениями, положения которых задают величину сдвига лоренцевых функций вдоль оси ω (по частоте). Далее, кроме частоты сдвига для каждой лоренцевой функции требуется подобрать значения высоты и полуширины. Таким образом, для воспроизведения спектра $\tilde{Z}(\omega)$, содержащего, например, q особенностей, согласно методу работы [60] должно потребоваться $3q$ подгоночных параметров. В отличие от метода, приведенного в работе [60], расчет величины $\tilde{Z}(\omega)$ с помощью выражения (26) не требует никаких подгоночных параметров, а входными величинами здесь являются лишь спектральные плотности

$\tilde{C}_L(\omega)$ и $\tilde{C}_T(\omega)$, определенные в полуинтервале волнового числа $0 < k \leq k_D$. Также следует отметить, что формы отдельных вкладов $\tilde{C}_L(\omega)$ и $\tilde{C}_T(\omega)$ не соответствуют лоренцевым функциям (см. рис. 10).

7. МОДИФИЦИРОВАННОЕ СООТНОШЕНИЕ ЭЙНШТЕЙНА – СТОКСА

Связь между коэффициентом самодиффузии D и сдвиговой вязкостью η жидкости задается соотношением Эйнштейна – Стокса

$$D\eta = \frac{k_B T}{6\pi r_0}, \quad (32)$$

где r_0 — радиус сферической частицы. В случае простых жидкостей соотношение (32) может быть представлено в виде [61]

$$D\eta = \frac{k_B T}{\xi} \rho^{1/3}, \quad (33)$$

куда включена количественная плотность $\rho = N/V$. Здесь ξ есть среднее число ближайших соседей, лежащих в одной плоскости с диффундирующим атомом [62]; $\xi = 6$ в случае плотноупакованной системы атомов и $\xi = 5.6$ для простой жидкости.

С другой стороны, соотношение, связывающее коэффициент самодиффузии и сдвиговую вязкость, может быть получено из формулы (30). При малых волновых числах и частотах, соответствующих гидродинамическим, спектральная плотность $\tilde{C}_T(k, \omega)$ воспроизводится соотношением [63–65]

$$\tilde{C}_T(k, \omega) = k_B T \frac{(\eta/\rho)k^2}{\pi[\omega^2 + (\eta/\rho)^2 k^4]}, \quad (34)$$

из которого находим

$$\tilde{C}_T(k, 0) = \frac{1}{\pi} \frac{\rho k_B T}{\eta k^2}. \quad (35)$$

Полагая, что выражение (35) с k -зависимостью вида

$$\tilde{C}_T(k, 0) \sim \frac{1}{k^2} \quad (36)$$

распространяется на область волновых чисел от $k \approx 0$ до k_D , с учетом (30) получаем соотношение Эйнштейна – Стокса

$$D\eta = 2(6\pi^2)^{-2/3} k_B T \rho^{1/3}. \quad (37)$$

Сопоставляя данное выражение с (33), находим, что соотношение (37) дает для параметра ξ весьма завышенное значение $(1/2)(6\pi^2)^{2/3} \approx 7.6$. Причина этого понятна из результатов, представленных

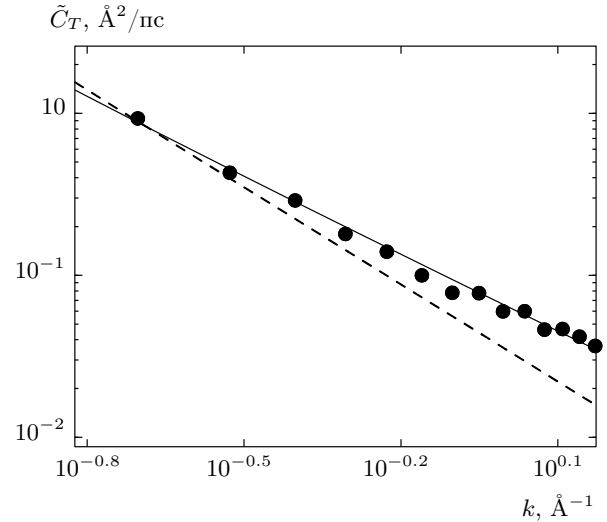


Рис. 11. Компонента спектральной плотности $\tilde{C}_T(k, \omega = 0)$ жидкого галлия при температуре $T = 313$ К: кружки — результаты молекулярно-динамических расчетов; штриховая линия — подгонка выражением $\tilde{C}_T(k, 0) = 0.035k^{-2}$; сплошная линия — подгонка выражением $\tilde{C}_T(k, 0) = 0.055k^{-3/2} + 0.01k^{-2}$

на рис. 11. Как видно на рисунке, предполагаемая $(1/k^2)$ -зависимость в (35) перестает выполняться с ростом волнового числа k , где наклон становится более пологим. Вместо этого поведение величины $\tilde{C}_T(k, 0)$ достаточно хорошо воспроизводится соотношением вида

$$\tilde{C}_T(k, 0) = C_1 k^{-3/2} + C_2 k^{-2}, \quad (38)$$

где $C_1, C_2 \geq 0$. Тогда из (30) с учетом (38) получаем

$$D = \frac{4\pi}{3} C_1 (6\pi^2 \rho)^{-1/2} + 2\pi C_2 (6\pi^2 \rho)^{-2/3}. \quad (39)$$

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие экспериментальных данных и результатов моделирования атомарной динамики жидкого галлия позволяет через сопоставление со структурными свойствами простых жидкостей выполнить проверку некоторых высказанных ранее предположений о его локальной структуре и получить ряд результатов. Так, например, результаты кластерного анализа, проведенные на основе данных моделирования, указывают на то, что жидкий галлий при температурах, превышающих температуру плавления

T_m , представляет собой жидкость, в которой отсутствуют какие-либо устойчивые локальные кристаллические образования. В то же время, ближайшее окружение атомов в жидком галлии характеризуется диапазоном корреляционных длин, величины которых могут быть оценены непосредственно из формы первого максимума функции радиального распределения. Анализ ближайшего окружения, формирующего первую координационную сферу, указывает на наличие в жидком галлии димеров — атомарных пар, в которых расстояние между центрами атомов меньше 2.72 \AA . Примечательно, что ранее на существование подобных квазимолекул Ga_2 со связью в 2.46 \AA указывалось для случая кристаллического галлия [3]. Этими локальными структурными особенностями обусловлено смещение (по сравнению с простыми жидкостями) положений второго, третьего и т. д. максимумов в радиальном распределении, что, в свою очередь, определяет возникновение асимметрии и появления плеча в главном максимуме статического структурного фактора. В связи с этим, для дополнительного подтверждения наличия в жидком галлии димеров со сверхкороткой связью весьма полезными могли бы оказаться расчеты *ab initio*.

К настоящему времени имеются довольно противоречивые сведения по температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого галлия. Так, в ранних работах по моделированию [30] и нейтронной спектроскопии [31] приводятся значения коэффициента самодиффузии лишь при трех температурах: $T = 320, 875, 970 \text{ К}$. Тем не менее, как было показано в работе [34], эти значения не согласуются с температурной зависимостью коэффициента самодиффузии, полученной на основе данных более поздних экспериментов по рассеянию нейтронов. Представленные в данной работе результаты моделирования атомарной динамики подтверждают выводы работы [34] по температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Кроме того, подгонка температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого галлия с помощью уравнения Аррениуса обнаруживает температуру перехода $T \approx 600 \text{ К}$. Как следует из анализа спектральной плотности автокорреляционной функции скорости частиц, при этой же температуре происходит переход ведущей роли в одночастичной динамике от колебательной к диффузионной.

Результаты настоящей работы указывают на наличие в коллективной атомарной динамике жидкого галлия двух дисперсионных ветвей, характеризующих распространение акустико-подобных возбуж-

дений продольной и поперечной поляризации. При этом получено убедительное согласие между экспериментальными данными по рассеянию нейтронов и результатами моделирования атомарной динамики. В связи с этим, весьма интересным представляется то, что «след» поперечных колебаний присутствует в экспериментально измеряемом динамическом структурном факторе — величине, которая, согласно определению, непосредственно учитывает лишь продольную коллективную динамику. Далее, результаты моделирования указывают на то, что в области малых значений волнового числа дисперсионная кривая, связываемая с поперечными колебаниями, отсутствует, что является вполне понятным, поскольку свидетельствует об отсутствии макроскопических упругих свойств у жидкости. В то же время, квазиупругость, проявляемая через появление этой дисперсионной кривой лишь при конечных значениях волнового числа (при приближении к границе первой псевдозоны Бриллюэна), обусловлена межчастичным взаимодействием. Следовательно, можно ожидать, что с увеличением температуры и удалением от температуры плавления размер области волновых чисел, в которой данная дисперсионная ветвь отсутствует, должен увеличиваться.

Наличие спектральных плотностей корреляционных функций продольного и поперечного потоков, полученных из результатов моделирования атомарной динамики жидкого галлия для достаточно широкой области волнового числа, позволило выполнить расчет плотности вибрационных состояний в рамках обобщенной дебаевской модели. Установлено, что бимодальный характер плотности вибрационных состояний жидкого галлия при температурах, близких к плавлению, определяется колебательной одночастичной динамикой, дающей вклад в формирование акустико-подобных коллективных возбуждений продольной и поперечной поляризации. При этом обобщенная дебаевская модель позволяет осуществить учет и разделение этих двух вкладов. Получено выражение для коэффициента самодиффузии, в которое входят низкочастотные компоненты спектральной плотности поперечного потока для области волновых чисел, а также волновое число Дебая.

И, наконец, получено модифицированное уравнение Эйнштейна–Стокса (39), связывающее коэффициент самодиффузии, количественную плотность и параметры, учитывающие сдвиговую вязкость. В связи с этим весьма полезными могли бы быть дополнительные экспериментальные исследования явлений переноса в жидком галлии,

определение и последующее сопоставление значений коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости с целью проверки корректности соотношения Эйнштейна–Стокса. Отметим, что промежуточное выражение (35) может быть использовано для оценки коэффициента сдвиговой вязкости при известном поведении величины $\tilde{C}_T(k, 0)$ в длинноволновом пределе.

Авторы признательны В. В. Бражкину за полезные обсуждения. Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета и суперкомпьютере Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 14-02-00335-а, 15-02-06288-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ашкрофт, УФН **101**, 519 (1970).
2. Т. Iida and R. I. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
3. А. Г. Ляпин, Е. Л. Громницкая, О. Ф. Ягафаров, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин, ЖЭТФ **134**, 956 (2008).
4. А. Н. Narten, J. Chem. Phys. **56**, 1185 (1972).
5. Y. Waseda and K. Suzuki, Phys. Stat. Sol. B **49**, 339 (1972).
6. M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque, and J. J. Weis, Phys. Rev. A **39**, 6310 (1989).
7. О. Ф. Ягафаров, Y. Katayama, V. V. Brazhkin, A. G. Lyarin, and H. Saitoh, Phys. Rev. B **86**, 174103 (2012).
8. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
9. S. F. Tsay and S. Wang, Phys. Rev. B **50**, 108 (1994).
10. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello et al., Europhys. Lett. **21**, 469 (1993).
11. V. M. Nield, R. L. McGreevy, and M. G. Tucker, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 3293 (1998).
12. J. Yang, J. S. Tse, and T. Iitaka, J. Chem. Phys. **135**, 044507 (2011).
13. К. Н. Tsai, Т.-М. Wu, and S. F. Tsay, J. Chem. Phys. **132**, 034502 (2010).
14. Т. Е. Faber, *An Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
15. А. В. Мокшин, ТМФ **183**, 3 (2015).
16. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, Р. М. Хуснутдинов, П. Хангги, ЖЭТФ **130**, 974 (2006).
17. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, ЖЭТФ **135**, 477 (2009).
18. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Письма в ЖЭТФ **100**, 42 (2014).
19. Н. И. Еремин, *Галлий*, Металлургия, Москва (1964).
20. M. K. Lee, C. Tien, E. V. Charnaya, H. S. Sheu, and Y. A. Kumzerov, Phys. Lett. A **374**, 1570 (2010).
21. N. C. Chen and S. K. Lai, Phys. Rev. E **56**, 4381 (1997).
22. S. F. Tsay, Phys. Rev. B **48**, 5945 (1993).
23. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Изв. РАН: сер. физ. **74**, 677 (2010).
24. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, Т. И. Щелкачева, Н. М. Щелкачев, ТМФ **141**, 131 (2004).
25. R. M. Khusnutdinoff, A. V. Mokshin, and I. I. Khadeev, J. Phys.: Conf. Ser. **394**, 012012 (2012).
26. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, И. И. Хадеев, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. **1**, 90 (2014).
27. I. Padureanu, A. Radulescu, A. Beldiman, M. Ion, A. G. Novikov, V. V. Savostin, and Zh. A. Kozlov, Physica B **276–278**, 459 (2000).
28. Н. М. Благовещенский, В. А. Морозов, А. Г. Новиков, В. В. Савостин, А. Л. Шимкевич, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. **6**, 10 (2006).
29. T. Scopigno, A. Filipponi, M. Krisch, G. Monaco, G. Ruocco, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. **89**, 255506 (2002).
30. L. E. Bove, F. Formisano, F. Sacchetti, C. Petrillo, A. Ivanov, B. Dorner, and F. Barocchi, Phys. Rev. B **71**, 014207 (2005).
31. F. J. Bermejo, I. Bustinduy, S. J. Levett, J. W. Taylor, R. Fernández-Perea, and C. Cabrillo, Phys. Rev. B **72**, 104103 (2005).
32. S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, T. Ichitsubo, W. C. Pilgrim, H. Sinn, L. E. González, D. J. González, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Phys. Rev. Lett. **102**, 105502 (2009).

33. V. Giordano and G. Monaco, Phys. Rev. B **84**, 052201 (2011).
34. Н. М. Благовещенский, А. Г. Новиков, А. В. Пучков, В. В. Савостин, Письма в ЖЭТФ **100**, 379 (2014).
35. Н. М. Благовещенский, А. Г. Новиков, А. В. Пучков, В. В. Савостин, Кристаллография (2015).
36. S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 194104 (2015).
37. D. K. Belashchenko, Russ. J. Phys. Chem. A **86**, 779 (2012).
38. Д. К. Белашенко, УФН **183**, 1281 (2013).
39. А. В. Мокшин, А. В. Чванова, Р. М. Хуснутдинов, ТМФ **171**, 135 (2012).
40. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, R. M. Khusnutdinov, and P. Hänggi, ФТТ **48**, 1662 (2006).
41. А. В. Мокшин, С. О. Забегаев, Р. М. Хуснутдинов, ФТТ **53**, 532 (2011).
42. N. Blagoveshchenskii, A. Novikov, A. Puchkov, V. Savostin, and O. Sobolev, EPJ Web of Conferences **83**, 02018 (2015).
43. А. Новиков, Ю. Лисичкин, Н. Фомичев, ЖФХ **60**, 1337 (1986).
44. S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, and E. Alp, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 114107 (2008).
45. N. H. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1990).
46. J. A. Prins and H. Petersen, Physica **3**, 147 (1936).
47. J.-P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 151 (1969).
48. H. R. Wendt and F. F. Abraham, Phys. Rev. Lett. **41**, 1214 (1978).
49. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York (1980).
50. P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **104**, 9932 (1996).
51. P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
52. A. V. Mokshin and J.-L. Barrat, Phys. Rev. E **77**, 021505 (2008).
53. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Acad. Press, New York (2006).
54. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, J. Non-Cryst. Sol. **357**, 1677 (2011).
55. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, Physica A **391**, 2842 (2012).
56. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин и др., ФТТ **57**, 393 (2015).
57. K. Trachenko and V. V. Brazhkin, submitted to Rev. Mod. Phys. (2015).
58. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, R. M. Khusnutdinoff, and P. Hänggi, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 046209 (2007).
59. W. Schirmacher, T. Scopigno, and G. Ruocco, J. Non-Cryst. Sol. **407**, 133 (2015).
60. P. Jedlovsky, G. Garberoglio, and R. Vallauri, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 284105 (2011).
61. N. Ohtori and Y. Ishii, Phys. Rev. E **91**, 012111 (2015).
62. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **79**, 4507 (1983).
63. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория*, под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука, Мир, Москва (1971).
64. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, *Микроскопическая динамика простых жидкостей*, Центр инновационных технологий, Казань (2006).
65. A. V. Mokshin and J.-L. Barrat, Phys. Rev. E **82**, 021505 (2010).