

КОЛЕКТИВНА ДИНАМІКА РІДКИХ Mg I Ca

П. М. Якібчук, В. Р. Пацаган

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 15 травня 2012 р.)

Досліджено колективні динамічні властивості рідких Mg і Ca поблизу точок їх плавлення. Для міжйонної взаємодії використано парний потенціал, розрахований на основі псевдопотенціалу Фіолхаїса та ін. [С. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren M. Brajczewska, Phys. Rev. B **51**, 14001 (1995)]. За допомогою методу молекулярної динаміки розраховано такі характеристики, як динамічний фактор та поздовжні кореляційні функції потоку густини. Із Фур'є-перетворень кореляційних функцій побудовано дисперсійні залежності фононних спектрів та зроблено оцінку швидкості звуку в розглянутих металах. Паралельно проведено теоретичні розрахунки відповідних дисперсійних залежностей із використанням співвідношення Такено та Годя [S. Takeno, M. Goda, Prog. Theor. Phys. **45**, 331 (1971)], з яких обчислено швидкості звуку. Показано, що визначені швидкості звуку в досліджуваних металах дещо переоцінені порівняно з експериментальними даними, що пояснюється недосконалістю використаного потенціалу.

Ключові слова: лужноземельні метали, псевдопотенціал, молекулярна динаміка, колективна динаміка.

PACS number(s): 61.20.Ne, 61.25.Mv, 31.15.Qg

I. ВСТУП

Рідкі метали є яскравим прикладом систем, що однаково мають як прикладну цінність, так і викликають значне зацікавлення з погляду фундаментальних досліджень [3]. Широкі можливості їх практичного застосування, починаючи з різноманітних процесів, що використовуються в промисловості, і закінчуючи медичним обладнанням, зумовлює необхідність вивчення властивостей цих металів.

Протягом останнього часу особливу увагу дослідників привертає теоретичне вивчення структурних та динамічних властивостей рідких лужноземельних металів та їх сплавів [4–11]. Розвиток методів комп'ютерного моделювання та постійне зростання обчислювальних потужностей дало змогу здійснювати подібні дослідження з більшою ефективністю й достатньою точністю. Найширше застосування набув метод молекулярної динаміки (МД). Так, у праці [4] методом молекулярної динаміки вперше розраховано структурні характеристики для всіх рідких лужноземельних металів із використанням парного міжйонного потенціалу, отриманого в межах теорії NFE–TBV. Пізніше почали вивчати й динамічні властивості. Наприклад, у праці [5] розраховано низку автокореляційних функцій швидкостей, коефіцієнти самодифузії, коефіцієнти в'язкості та пружності для рідких лужноземельних металів із використанням парного потенціалу, отриманого на основі псевдопотенціалу нейтрального псевдоатома (NPA). Також дослідження проводили за допомогою міжйонного потенціалу, обчисленого на основі модельного псевдопотенціалу Фіолхаїса [6, 7]. Крім того, є праці, присвячені сплавам типу $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ [8, 9]. У межах оглядової статті [10] про застосування методу узагальнених колективних мод для розрахунку колективних динамічних властивос-

тей рідких металів та сплавів наведено низку результатів для лужноземельних металів, які також отримані за допомогою МД. Слід відзначити роботу [11], у якій досліджено колективну динаміку рідкого Mg за допомогою методів першопринципної молекулярної динаміки (*ab initio* MD). На сьогодні, це найточніші результати, отримані за допомогою комп'ютерного моделювання для рідкого Mg, а саме: пораховано динамічний структурний фактор та поздовжню дисперсійну залежність, які добре узгоджуються з експериментом. Незважаючи на високу точність таких розрахунків, вони громіздкі й вимагають значних обчислювальних ресурсів. Тому здебільшого дослідники все ще звертаються до класичної молекулярної динаміки й використовують різні ефективні парні міжйонні потенціали.

Вибір парного міжйонного потенціалу взаємодії для рідких металів є ключовою проблемою при їх вивченні, особливо, коли досліджують динамічні властивості. Однією з найуспішніших модельних розробок для опису міжйонної взаємодії в рідких металах можна вважати ефективний парний потенціал, побудований на основі псевдопотенціалу Фіолхаїса [1]. Протягом останніх десяти років його інтенсивно використовували в розрахунку властивостей металів та сплавів для вивчення їхніх як структурних, так і динамічних властивостей, у тому числі властивостей рідких лужноземельних металів. Ми вже раніше дослідили одночастинкову динаміку рідких Mg, Ca, Sr та Ba [7]. На цей раз розглядаємо колективну динаміку лужноземельних металів на прикладі Mg і Ca. За допомогою методу молекулярної динаміки ми розраховали пружні властивості цих металів, отримали характеристики для фононних спектрів поздовжніх збуджень, а також обчислили швидкості звуку у високочастотному наближенні.

Структура статті така. У розділі II подано огляд теорії, необхідної для отримання досліджуваних властивостей. Результати розрахунків та їх обговорення представлено в третьому розділі. І в останньому розділі зроблено короткий підсумок.

II. ТЕОРІЯ

Виконання комп'ютерного моделювання за допомогою методу молекулярної динаміки дає змогу оперувати як координатами атомів, так і їхніми швидкостями. Маючи ці величини на кожному часовому кроці, можна розрахувати часозалежні кореляційні функції. Колективні динамічні властивості зазвичай вивчають у термінах компонент кореляційних функцій густини та потоку густини у просторі Фур'є. Для системи N частинок часозалежну кореляційну функцію густини $\rho(\mathbf{r}, t)$ та потік густини $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ в момент часу t визначаємо виразами:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \quad (1)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \quad (2)$$

де $\mathbf{r}_i(t)$ і $\mathbf{v}_i(t)$ — координата та швидкість центра маси частинки i . Відповідні Фур'є-перетворення цих кореляційних функцій щодо координат:

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}, \quad (3)$$

$$j_\alpha(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N v_{i\alpha}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}, \quad (4)$$

де α — компонента декартових координат. Автокореляційну функцію густини $F(\mathbf{k}, t)$, яку визначаємо як

$$F(\mathbf{k}, t) = \langle \rho^*(\mathbf{k}, 0) \rho(\mathbf{k}, t) \rangle, \quad (5)$$

використовуємо для розрахунку динамічного структурного фактора $S(\mathbf{k}, \omega)$:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt. \quad (6)$$

Зазначимо, що $S(k, \omega)$ можна отримати експериментально, використовуючи непружне розсіяння рентгенівських променів або нейтронне розсіяння. Інтегрування динамічного структурного фактора $S(k, \omega)$ за частотою ω визначає статичний структурний фактор $S(k)$, який при $k \rightarrow 0$ виражається через ізотермічну стисливість. Оскільки останню можна отримати експериментально, то маємо пряму можливість порівняти теоретичні результати з експериментальними даними.

Поряд із кореляційною функцією густини розглянемо її частотні моменти. Між кореляційною функцією густини та динамічним структурним фактором є зв'язок:

$$\left. \frac{d^n F(k, t)}{dt^n} \right|_{t=0} = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(k, \omega) d\omega = (-i)^n \langle \omega^n \rangle \quad (7)$$

$$F(k, t) = \omega^0(k) - \frac{t^2}{2!} \omega^2(k) + \frac{t^4}{4!} \omega^4(k) + \dots \quad (8)$$

$$\omega^n(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^n S(k, \omega) \quad (9)$$

$$\omega^{2n}(k) = (-1)^n \left[\frac{\partial^{2n}}{\partial t^{2n}} F(k, t) \right]_{t=0} \quad (10)$$

Розвинувши $F(k, t)$ в ряд Тейлора, можна встановити зв'язок між частотними моментами й динамічним структурним фактором $S(k, \omega)$. Зазначимо, що нульовий частотний момент кореляційної функції густини збігається зі статичним структурним фактором $\omega^0(k) = S(k)$, а другий частотний момент відповідає термічній швидкості $\omega^2(k) = k_B T k^2 / M$. Частотні моменти вищих порядків залежать від міжчастинкової взаємодії, яка задається парним потенціалом. Зокрема, четвертий момент є таким:

$$\omega^4(k) = 3(kv_0)^4 + (kv_0)^2 \frac{n}{M} \int g(r) (1 - \cos kr) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial z^2} dr. \quad (11)$$

Іншими характеристиками, які ми розглянемо, є кореляційні функції потоку густини, що описують динаміку колективних збуджень і розраховуються на основі відповідних компонент $j_\alpha(\mathbf{k}, t)$. Частотний спектр кореляційної функції потоку густини зазвичай подають у вигляді:

$$J_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t), \quad (12)$$

де $C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \langle j_\alpha^*(\mathbf{k}, 0) j_\beta(\mathbf{k}, t) \rangle$, а індекси α і β позначають компоненти декартових координат. Величину потоку густини $J_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ можна розкласти на два складники $J_L(\mathbf{k}, \omega)$ та $J_T(\mathbf{k}, \omega)$, які характеризують поздовжні та поперечні коливальні моди і, відповідно, називаються поздовжньою та поперечною кореляційними функціями потоку густини:

$$J_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} J_L(\mathbf{k}, \omega) + \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) J_T(\mathbf{k}, \omega). \quad (13)$$

Поздовжня компонента $J_L(\mathbf{k}, \omega)$ прямо пов'язана з динамічним структурним фактором $S(\mathbf{k}, \omega)$:

$$J_L(\mathbf{k}, \omega) = \omega^2 \frac{S(\mathbf{k}, \omega)}{k^2}. \quad (14)$$

Величина $J_T(\mathbf{k}, \omega)$ характеризує поперечні колективні збудження. У в'язкій рідині флуктуації поперечного потоку загасають унаслідок дифузійних процесів, а швидкість загасання визначається коефіцієнтом в'язкості зсуву. У нееластично пружних рідинах початок пружної поведінки при великих k характеризується виникненням піків на кривій $J_T(\mathbf{k}, \omega)$ при скінченних значеннях частоти ω .

Поздовжні та поперечні кореляційні функції потоку густини $J_L(\mathbf{k}, \omega)$ та $J_T(\mathbf{k}, \omega)$ також можна розкласти за частотними моментами. Використовуючи формули для $\omega_L^2(k)$ і $\omega_T^2(k)$ [12, 13], отримуємо поздовжні й поперечні другі частотні моменти :

$$\omega_L^2(k) = 3k^2 v_0^4 + \frac{nv_0^2}{M} \int g(r)(1 - \cos kz) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial z^2} dr \quad (15)$$

$$\omega_T^2(k) = k^2 v_0^4 + \frac{nv_0^2}{M} \int g(r)(1 - \cos kz) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x^2} dr, \quad (16)$$

де $u(r)$ — парний міжйонний потенціал, $g(r)$ — радіальна функція розподілу, $v_0 = (1/\beta M)^{1/2}$ — термічна швидкість, $\beta = 1/k_B T$, M — маса частинки і T — температура системи, k_B — стала Больцмана, $n = N/V$ — концентрація частинок у системі, N — кількість частинок в об'ємі V .

Щоб спростити розрахунки, інтеграли для частотних моментів (10) і (11) можна переписати у вигляді виразів, які запропонували Такено й Года [2]:

$$\omega_L^2(k) = 3k^2/m\beta + \Omega_0^2 - \Omega_L^2(k), \quad (17)$$

$$\omega_T^2(k) = 3k^2/m\beta + \Omega_0^2 - \Omega_T^2(k), \quad (18)$$

$$\Omega_0^2 = (4\pi n/3m) \int_0^\infty r^2 dr g(r)(u'' + 2u'/r), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Omega_L^2(k) &= \frac{n}{m} \int dr \frac{\partial^2 u(r)}{\partial z^2} g(r) \cos(kz) \\ &= \frac{4\pi n}{m} \int_0^\infty r^2 dr g(r) \left[u'' \left(\frac{\sin(kr)}{kr} + \frac{2 \cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{2 \sin(kr)}{(kr)^3} \right) - \frac{2u'}{r} \left(\frac{\cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{\sin(kr)}{(kr)^3} \right) \right], \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Omega_T^2(k) &= \frac{n}{m} \int dr \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x^2} g(r) \cos(kz) \\ &= \frac{4\pi n}{m} \int_0^\infty r^2 dr g(r) \left[\frac{2u'}{r} \left(\frac{\sin(kr)}{kr} + \frac{\cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{\sin(kr)}{(kr)^3} \right) - u'' \left(\frac{\cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{\sin(kr)}{(kr)^3} \right) \right], \end{aligned} \quad (21)$$

$$u'' = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad u' = \frac{\partial u}{\partial r}. \quad (22)$$

Отже, обчисливши міжйонний потенціал для досліджуваних металів та отримавши для них радіальні функції розподілу за допомогою МД, можна розрахувати відповідні характеристики. Фонові частоти $\omega_L^2(k)$, $\omega_T^2(k)$ та пружні характеристики $c_{11}(k)$, $G_\infty(k)$ пов'язані співвідношеннями [12, 13]:

$$c_{11}(k) = \left(\frac{mn}{k^2} \right) \omega_L^2(k), \quad (23)$$

$$G_\infty(k) = \left(\frac{mn}{k^2} \right) \omega_T^2(k), \quad (24)$$

де $c_{11}(k)$ — стала пружності, а $G_\infty(k)$ — модуль зсуву. Зазначимо, що $\omega_L^2(k)$ пропорційна до $c_{11}(k)$ при скінченних k . Якщо $k \rightarrow 0$, то $\omega_L^2(k)/k^2$ пропорційне до $\frac{4}{3}G_\infty(0) + K_\infty(0)$, де $K_\infty(0)$ — об'ємний модуль пружності й $G_\infty(0)$ — модуль зсуву. Слід зазначити, що $c_{11}(k)$ в границі k не дорівнює $\frac{4}{3}G_\infty(k) + K_\infty(k)$,

оскільки при скінченних k не виконуються ізотропні умови.

Таким чином, у височастотній границі для модулів пружності отримуємо такі співвідношення [12]:

$$G_\infty(0) = \frac{n}{\beta} + \frac{2\pi}{15} n^2 \int_0^\infty g(r) \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{dU(r)}{dr} \right) dr, \quad (25)$$

$$K_\infty(0) = \frac{2n}{3\beta} + P + \frac{2\pi}{9} n^2 \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{d}{dr} \left(r \frac{dU(r)}{dr} \right) dr. \quad (26)$$

Використовуючи потенціал міжйонної взаємодії та радіальну функцію розподілу, можна розрахувати термодинамічний тиск та частоту Айнштейна:

$$P = \frac{n}{\beta} - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{dU(r)}{dr} dr. \quad (27)$$

$$\omega_E^2 = (4\pi n/3m) \int_0^\infty r^2 dr g(r) u''(r). \quad (28)$$

Зі співвідношень Скофілда, які виражають пружні константи через інтеграли:

$$I_1 = \frac{n}{2k_B T} \int_V g(r) r \frac{\partial u(r)}{\partial r} dr,$$

$$I_2 = \frac{n}{2k_B T} \int_V g(r) r^2 \frac{\partial u(r)}{\partial r} dr, \quad (29)$$

отримуємо

$$c_{11} = nk_B T (3 + 2I_1/15 + I_2/5) \quad (30)$$

$$c_{12} = nk_B T (1 - 2I_1/5 + I_2/15) \quad (31)$$

$$c_{44} = nk_B T (1 + 4I_1/15 + I_2/15) \quad (32)$$

Із цих співвідношень випливає, що пружні константи пов'язані між собою так:

$$c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2. \quad (33)$$

ІІІ. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Комп'ютерне моделювання структурних та колективних властивостей рідких лужноземельних металів проводили за допомогою методу молекулярної динаміки при температурах, близьких до температури плавлення. Густина металів вибирали за фазовою діаграмою $T-\rho$ [14, 15]. Кількість частинок у комірниці моделювання становила $N = 3800$, а розмір комірки коливався в межах $L = 45.52 - 63.28 \text{ \AA}$ залежно від естановленої густини металу. Систему приводили до рівноваги в канонічному ансамблі (стала кількість частинок, сталі об'єм та температура) при заданій температурі протягом 10000 кроків, після чого розраховували відповідні характеристики та набір статистики в мікроканонічному ансамблі (стала енергія). Загальний час моделювання становив в околі $N = 106$, крок моделювання Δt дорівнював 0.001 пс. Для опису міжйонної взаємодії аналогічно, як і в [7], використовували парний ефективний потенціал, отриманий на основі модельного псевдопотенціалу Фіолхаїса [1]. Радіус обрізання міжйонного потенціалу встановлювали на віддалі 20 \AA .

Передусім за допомогою комп'ютерного моделювання ми отримали динамічні структурні фактори для Mg і Ca, обчислені для різних значень хвильового вектора k . Розраховували Фур'є-перетворенням автокореляційної функції густини $F(\mathbf{k}, t)$ з використанням виразів (5) і (6). Своєю чергою, $\rho(\mathbf{k}, t)$ обчислювали підсумовуванням за всіма атомами в системі відповідно до (3). Оскільки досліджувана система є ізотропною, то динамічний структурний фактор $S(\mathbf{k}, \omega)$ можна розглядати як засереднену функцію за різними напрямками хвильового вектора $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$.

Для цього, прив'язуючись до координатних осей, попередньо одержали функцію $\rho(\mathbf{k}, t)$ для трьох векторів $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$, $(0, k, 0)$ і $(0, 0, k)$. Таке засереднення суттєво поліпшує статистику для $S(\mathbf{k}, \omega)$. Слід зазначити, що періодичні граничні умови, за яких проходить моделювання, накладають обмеження на дискретні значення хвильового вектора k . Оскільки комірка моделювання має вигляд куба з розміром L , то хвильовий вектор набуває значень $k = i2\pi/L$, де i — ціле число.

На рис. 1 і 2 показано набір розрахованих динамічних структурних факторів для Mg і Ca. Для Mg значення хвильового вектора змінюється в межах $0.15 \text{ \AA}^{-1} - 3.80 \text{ \AA}^{-1}$, а для Ca — в межах $0.12 \text{ \AA}^{-1} - 3.06 \text{ \AA}^{-1}$. Наведені залежності характеризуються чіткими максимумами. Перший максимум за частоти $\omega = 0$ відповідає релеєвському піку, а другий — це так званий брільоєнівський пік, пов'язаний із поширенням поздовжніх акустичних коливань. Частота, за якої він виникає, визначається як $\omega_{\max} = c_s k$, де c_s — швидкість звуку. Знаючи положення максимуму ω_{\max} при різних значеннях хвильового вектора k , можна побудувати дисперсійну залежність поздовжніх коливань. Проте є ще один шлях отримання цієї залежності, який базується на розрахунку спектрів поздовжніх кореляційних функцій потоку густини $J_{\alpha\alpha}(k, \omega)$ (12). Маючи ці спектри і знаходячи частоту, за якої вони досягають свого максимуму, ми одержали значення для поздовжніх дисперсій у рідких Mg і Ca як функцію від хвильового вектора k . На рис. 2 точками зображено відповідні результати, отримані безпосередньо з МД, а лініями — теоретичні залежності для другого частотного моменту, обчислені за формулами Такено-Года (17–22) без урахування кінетичного доданка. Можна стверджувати, що ці залежності якісно узгоджуються між собою. Наприклад, при великих значеннях k спостерігаємо суттєві осциляції, причому їхні положення мінімумів і максимумів збігається. Осциляції для отриманих характеристик за допомогою МД в цій області є значно суттєвішими, ніж при розрахунку з формул Такено-Года. Водночас при малих k в обох випадках бачимо добрий кількісний збіг. Слід зазначити, що розрахунки за формулами Такено-Года проводили на основі парних функцій розподілу для Mg та Ca, також отриманих за допомогою МД. Згідно з [1] і [6], ми розглянуто два набори параметрів для парного міжйонного потенціалу (індивідуальний і універсальний) та провели відповідне порівняння. Виявлено, що за допомогою універсального набору параметрів отримуються нижчі частоти, ніж за індивідуальних параметрів. На рис. 3 показано результати експерименту [16]. Як видно з графіка, результати, одержані за допомогою МД з використанням МП Фіолхаїса [1], суттєво завищують значення частот для дисперсійних залежностей порівняно з експериментальними даними, причому це стосується обох наборів параметрів.

КОЛЕКТИВНА ДИНАМІКА РІДКИХ Mg I Ca

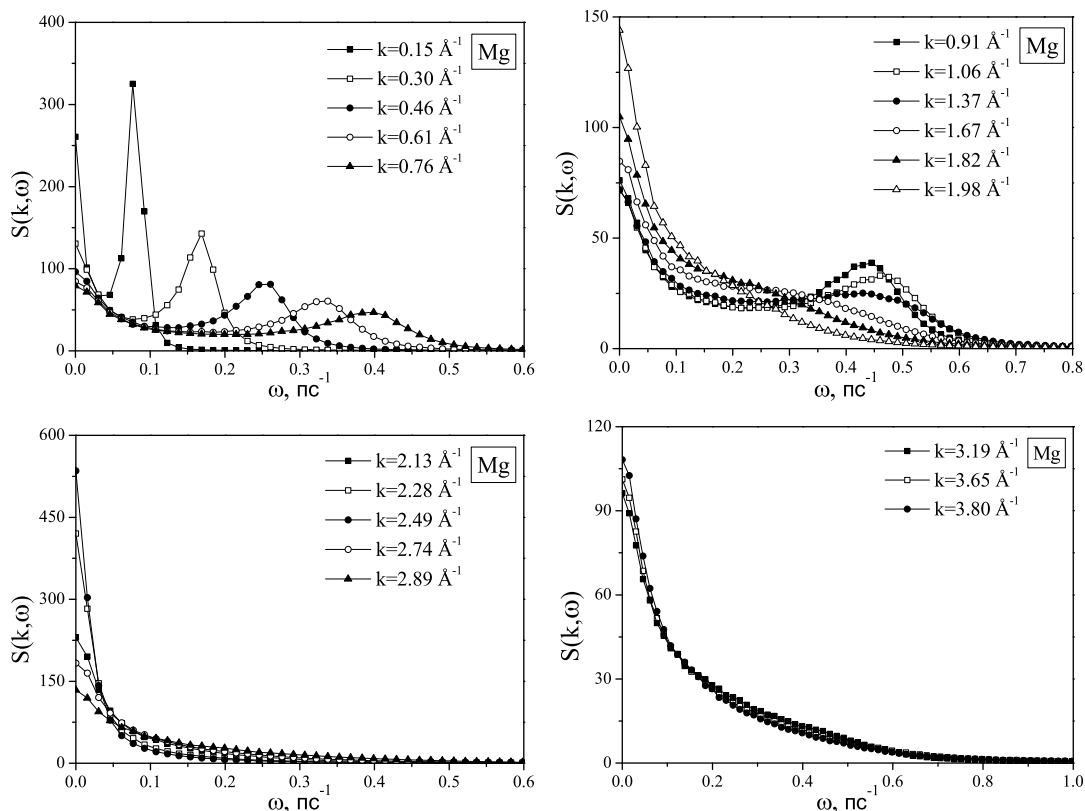


Рис. 1. Динамічні структурні фактори для рідкого Mg.

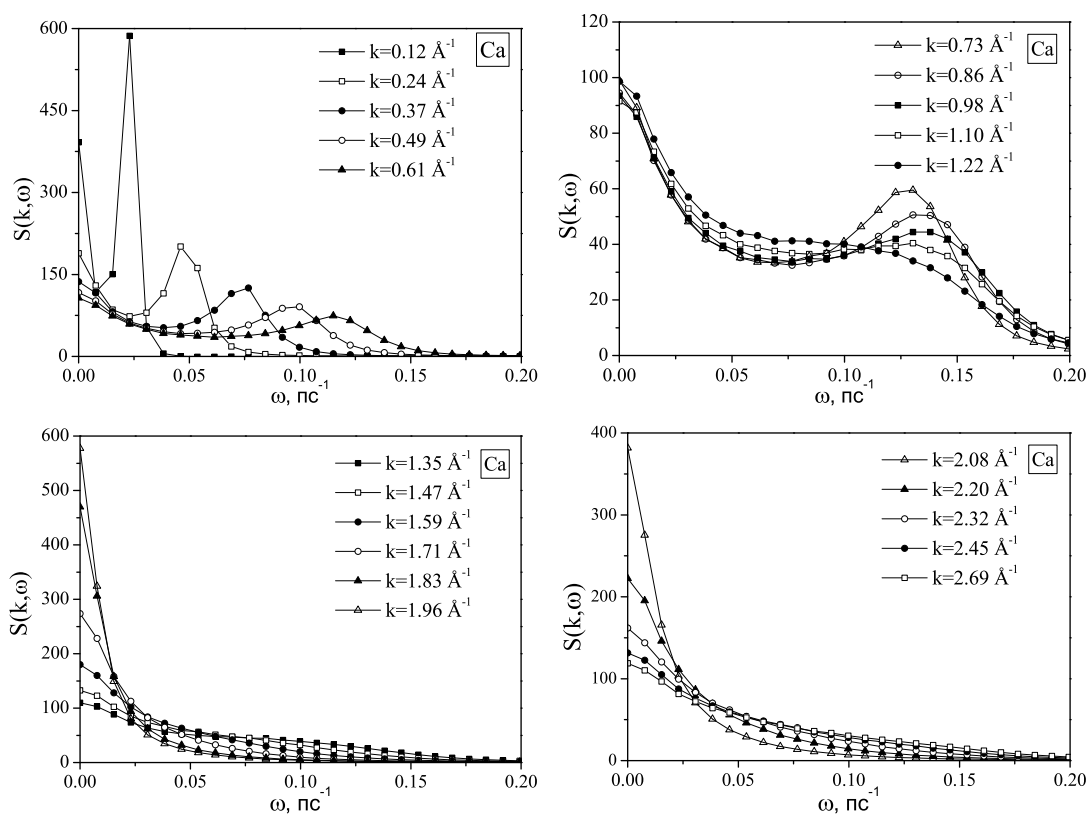


Рис. 2. Динамічні структурні фактори для рідкого Ca.

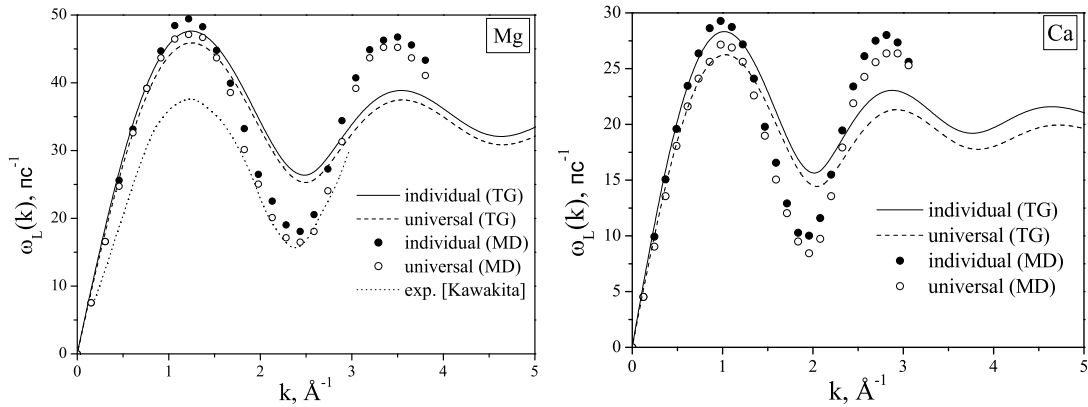


Рис. 3. Дисперсійні залежності поздовжніх коливань (без кінетичного доданка) для Mg і Ca. Порівняння виразу Такено-Ґода з результатами МД. Результати експерименту [16].

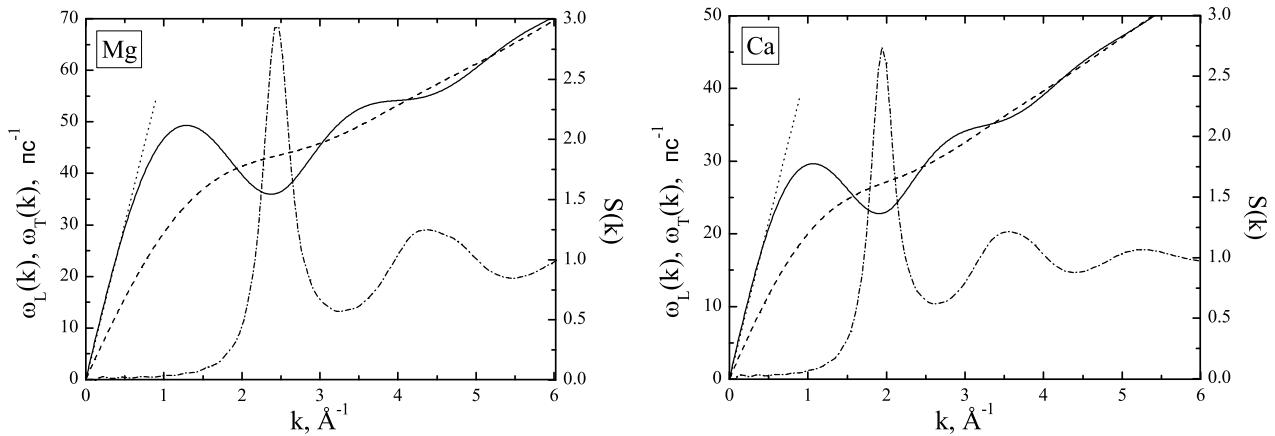


Рис. 4. Другі частотні моменти кореляційної функції потоку густини для рідких Mg і Ca, отримані з виразів Такено-Ґода.

	T , К	ρ , кг м ⁻³	c_s , м/с (i)	c_s , м/с (u)	c_s , м/с (exp)
Mg	990	1572	5817	5588	4066
Ca	1148	1348	4083	3735	2978

Таблиця 1. Швидкості звуку для рідких Mg і Ca, отримані з комп'ютерного моделювання з використанням різних наборів параметрів для МП. Порівняння з експериментом [16].

Проаналізуємо далі другі частотні моменти кореляційної функції потоку густини, обчислені за допомогою формул Такено-Ґода (17)–(22) для Mg і Ca. На рис. 4 зображено як поздовжні, так і поперечні частотні моменти, а також статичні структурні фактори для досліджуваних металів. У цьому випадку наведено результати з використанням лише індивідуальних параметрів МП. Нагадаємо, що, в роботі [7] показано, що розраховуючи динамічні та структурні властивості доцільно використовувати індивідуальний набір параметрів МП, тому що він забезпечує добре узгодження розрахованих характеристик з експериментом. На графіках (рис. 4) видно, що перший максимум структурного фактора збігається з першим мінімумом по-

здовжнього частотного моменту $\omega_L^2(k)$ для обох металів. Окрім того, поздовжній частотний момент $\omega_L^2(k)$ має суттєві осциляції при великих значеннях k , що свідчить про наявність колективних збуджень у системі. Поперечний частотний момент $\omega_T^2(k)$ має набагато менші осциляції й досягає свого максимуму за більших значень k , ніж максимум поперечного частотного моменту $\omega_L^2(k)$. При малих значеннях k обидва частотні моменти змінюються лінійно від k . За тангенсом кута нахилу поздовжнього моменту в цій області можна розрахувати швидкість поширення поздовжніх коливань у височастотній границі, тобто швидкість звуку. Вона виявилася помітно вищою порівняно з експериментальними даними (таблиця 1).

Зазначимо, що отримані значення швидкості звуку за використання індивідуальних параметрів ліпше узгоджуються з експериментом, ніж аналогічні результати із застосуванням універсальних параметрів.

Використовуючи дані МД, ми також розрахували пружні властивості досліджуваних металів. Застосовуючи співвідношення (30)–(32), обчислили низку констант пружності, а саме — c_{11} , c_{12} і c_{44} , значення яких наведено в таблиці 2. У цій же таблиці подано отримані із (25)–(26) об'ємний модуль пружності $K_{\infty}(0)$ і модуль зсуву $G_{\infty}(0)$, а також частота Айнштайна ω_E (28). Зазначимо, що рідкий кальцій біля точки плавлення має меншу пружність порівняно з магнієм, що узгоджується з результатами роботи [5], де використано парний міжйонний потенціал, побудований на основі модельного псевдопотенціалу NPA.

	T , К	$G_{\infty}(0)$, ГПа	$K_{\infty}(0)$, ГПа	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{44} , ГПа	ω_E , пс ⁻¹
Mg	990	16.37	44.07	65.90	33.15	16.38	38.09
Ca	1148	7.86	20.54	31.02	15.30	7.86	29.08

Таблиця 2. Об'ємні модулі пружності й модулі зсуву для Mg та Ca. Пружні константи та частота Айнштайна.

IV. ВИСНОВКИ

За допомогою комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки ми розрахували характеристики, що описують колективні динамічні властивості рідких магнію та кальцію поблизу точок їх плавлення. Безпосередньо з МД обчислили динамічні структурні фактори та проаналізували їхню форму.

На основі кореляційної функції потоку густини, отриманої моделюванням, побудували дисперсійні залежності частот поздовжніх коливань. Порівняли з теоретичними розрахунками, проведеними за формулами Такено–Годи, які були використанні для розрахунку поздовжніх та поперечних других частотних моментів. Установлено, що перший максимум структурного фактора збігається з першим мінімумом поздовжнього частотного моменту $\omega_L(k)$ для розглянутих металів, що відповідає загальноприйнятим уявленням про поведінку цих характеристик рідин. Також обчислено низку величин, які характеризують пружні властивості рідких магнію та кальцію. Із тангенса кута нахилу залежності другого поздовжнього частотного моменту від хвильового вектора при малих k отримано значення швидкості звуку. Порівняння з експериментальними даними показало, що визначена в цій роботі швидкість звуку є помітно завищеною. Це може бути пов'язано з дещо відмінними умовами, за яких відбувався експеримент. Але основна причина, все-таки, — це недосконалість парного міжйонного потенціалу. Незважаючи на те, що вибраний потенціал дає змогу дуже добре описувати структурні властивості, а також доволі непогано — одночастинкову динаміку, його можливості на цьому вичерпуються, принаймні для лужноземельних металів. Ми показали, що отримані колективні динамічні властивості відтворюють експеримент лише на якісному рівні, а кількісні оцінки помітно відрізняються. Так, на прикладі швидкості звуку в рідкому магнії і кальції встановлено суттєве завищення результатів повіряно з експериментальними значеннями. Підсумовуючи, можна констатувати, що для поліпшення точності розрахунку колективних динамічних властивостей використання звичайного парного потенціалу міжйонної взаємодії є недостатнім. Тому необхідно застосовувати складніші моделі опису взаємодії в металах (напр., модель зануреного атома ЕАМ) або проводити комп'ютерне моделювання за допомогою першопринципної молекулярної динаміки (ab-initio МД).

-
- [1] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995).
 [2] S. Takeno, M. Goda, *Prog. Theor. Phys.* **45**, 331 (1971).
 [3] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).
 [4] W. Jank, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **42**, 6926 (1990).
 [5] M. M. G. Alemany, J. Casas, C. Rey, L. E. Gonzalez, L. J. Gallego, *Phys. Rev. E* **56**, 6818 (1997).
 [6] J.-F. Wax, R. Albaki, J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62**, 14818 (2000).
 [7] П. М. Якібчук, В. Р. Пацаган, Т. М. Пацаган, *Журн. фіз. досл.* **11**, 279 (2007).
 [8] N. S. Saxena, A. Pratap, D. Bhandari, *Mater. Sci. Eng. A* **134**, 927 (1991).
 [9] A. M. Vora, *Front. Mater. Sci. China* **1**, 366 (2007).
 [10] T. Bryk, *Eur. Phys. J. Special Topics* **196**, 65 (2011).
 [11] S. Sengul, D. J. Gonzalez, L. E. Gonzalez, *J. Phys.: Cond. Matt.* **21**, 115106 (2009).
 [12] J. P. Boon, S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).
 [13] J. W. E. Lewis, S. W. Lovesey, *J. Phys. C* **10**, 3221 (1977).
 [14] T. Iida, R. Guthrie, *Metallurg. Mater. Trans. B* **40**, 949 (2009).
 [15] T. Iida, R. I. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
 [16] Y. Kawakita, S. Hosokawa, T. Enosaki, K. Ohshima, S. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn* **72**, 1603 (2003).

COLLECTIVE DYNAMICS OF LIQUID Mg AND Ca

P. M. Yakibchuk, V. R. Patsahan

*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Metal Physics,
8, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The collective dynamic properties of liquid Mg i Ca near their melting points are studied. For the description of interionic interaction the pair potential based on the Fiolhais pseudopotential [C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren M. Brajczewska, Phys. Rev. B **51**, 14001 (1995)] is applied. Using the method of molecular dynamics such characteristics as dynamic structural factors and longitudinal time-dependent current correlation functions are calculated. From the Fourier transforms of the corresponding correlation functions the phonon dispersion relations are obtained and the values of sound velocity of considered metals are estimated. Simultaneously, the dispersion relations are calculated theoretically using the expressions of Takeno and Goda [S. Takeno, M. Goda, Prog. Theor. Phys. **45**, 331 (1971)] from which the sound velocities are obtained as well. It is observed that the values of sound velocity calculated in this study are somewhat overestimated in comparison with experimental data, and it can be explained by the shortcoming of the potentials which were applied.