

01,11,19

Изменение температуры плавления металлов с ростом давления

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 марта 2023 г.

В окончательной редакции 27 марта 2023 г.

Принята к публикации 7 апреля 2023 г.

Предложен новый аналитический (т.е. без компьютерного моделирования) метод расчета зависимости температуры плавления T_m однокомпонентного кристалла от давления P . Метод основан на делокализационном критерии плавления и не содержит подгоночных констант. Данным методом были рассчитаны барические зависимости температуры плавления $T_m(P)$ и ее производной по давлению $T'_m(P)$ для золота, платины и ниобия в интервале давлений $P = 0–1000$ ГПа. Показано, что рассчитанные данным методом зависимости для золота и платины лучше согласуются с экспериментальными данными, чем зависимости, полученные методами компьютерного моделирования. Для ниобия рассчитанная зависимость $T_m(P)$ оказалась более крутой, т.е. величины $T'_m(P)$ получились больше, чем в эксперименте. Указано, что это расхождение может быть обусловлено как уменьшением параметра Линдемманна с ростом давления, так и перераспределением электронов на $s-d$ -орбиталях при сжатии переходных металлов с ОЦК-структурой.

Ключевые слова: температура плавления, давление, межатомное взаимодействие, золото, платина, ниобий.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55489.46

1. Введение

Зависимость температуры плавления T_m от давления P изучается давно, однако зависимость $T_m(P)$ до сих пор вызывает споры даже для однокомпонентных веществ [1–10]. Дело в том, что эксперименты с плавлением вещества при высоких статических (а тем более динамических) давлениях имеют погрешность, величина которой растет с ростом $T-P$ -параметров [1–6]. Что касается теоретических оценок зависимости $T_m(P)$, то ввиду отсутствия теории жидкого состояния отсутствует и теория плавления (можно сказать и наоборот: ввиду отсутствия теории плавления нет четкого представления, что такое однокомпонентная жидкость). В связи с этим до сих пор неясно, почему кристалл нельзя перегреть выше $T_m(P)$, хотя жидкость можно сравнительно легко переохладить вплоть до $0.8T_m(P)$ [7].

Основной проблемой расчета свойств вещества при фазовом переходе кристалл–жидкость (ФП К–Ж) является вопрос критерия, определяющего этот переход. В теоретических работах для оценки зависимости $T_m(P)$ используются различные феноменологические критерии плавления [7,8], и в большинстве современных работ выбирается критерий плавления Линдемманна (Lindemann melting criterion) [9,10]. Критерий плавления Линдемманна утверждает [11,12]: амплитуда колебания атома, отнесенная к расстоянию между центрами ближайших атомов, при температуре плавления есть величина постоянная для кристаллов с одинаковой структурой. Критерий Линдемманна был успешно использован для теоретическо-

го изучения плавления однокомпонентных кристаллов с различной структурой и применялся для расчетов параметров плавления как макро-, так и нанокристаллов различных веществ [7]. Но для процесса кристаллизации этот критерий оказался неприменим. Поэтому в работах [13–16] были предложены критерии кристаллизации однокомпонентной жидкости, исходящие из диффузионных параметров вещества.

В работах [13,14] методом компьютерного моделирования Монте-Карло были изучены кластеры из атомов аргона, которые взаимодействовали через потенциал Леннарда-Джонса (6–12). Было показано, что при температуре кристаллизации (T_N) коэффициент самодиффузии есть величина постоянная: $D_f(T_N) \cong 10^{-5}$ см²/с, не зависящая от размера кластера. В связи с этим в [13,14] предположили, что критерием кристаллизации является $D_f(T_N) \cong \text{const}$. Но так как величина константы может различаться для различных веществ, это существенно ограничило применимость данного критерия. В работах [15,16], исходя из результатов компьютерного моделирования жидкости методом молекулярной динамики, был предложен „динамический критерий кристаллизации (dynamical criterion for freezing)“, согласно которому при температуре кристаллизации выполняется соотношение

$$\frac{D_f(T_N)}{D_f(IG)} \cong 0.1,$$

где $D_f(T_N)$ — коэффициент самодиффузии в жидкой фазе взаимодействующих частиц при температуре кристаллизации, $D_f(IG)$ — коэффициент броуновской самодиффузии для тех же самых частиц без взаимодействия.

Было показано, что данный критерий кристаллизации пригоден для различных потенциалов межатомного взаимодействия, как для трех- (3D), так и для двумерных (2D) систем. Данный критерий нашел применение при компьютерном моделировании кристаллизации 3D- и 2D-жидкостей [17], но для плавления он не применим, ввиду неопределенности функции $D_f(IG)$ для кристалла.

В наших работах [18,19] был предложен делокализационный критерий ФП К–Ж, согласно которому ФП К–Ж (и в прямом, и в обратном направлении) начинается, когда количество делокализованных атомов N_d достигнет определенной доли от общего числа атомов в системе

$$x_d(S \leftrightarrow L) = \frac{N_d(S \leftrightarrow L)}{N} \cong 10^{-2}. \quad (1)$$

Здесь $S \leftrightarrow L$ означает, что данная величина относится к области перехода твердое (S)–жидкое (L), как в прямом, так и в обратном направлении. В работах [18,19] было показано, что делокализационный критерий ФП К–Ж (1) в случае плавления переходит в критерий Линдемманна, а в случае кристаллизации сводится к критерию Лёвена (Löwen), т.е. является обобщающим. В работах [20,21] было показано, что критерий (1) также применим и к переходу жидкость–стекло.

В настоящей работе на основе критерия (1) предложен сравнительно простой аналитический (т.е. без компьютерного моделирования) метод расчета зависимости $T_m(P)$. Метод позволяет рассчитать данную зависимость на основании только четырех параметров: парного межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса, структуры кристалла, массы атома и $T_m(0)$ — температуры плавления при $P = 0$.

2. Метод расчета

Для определения функции $x_d(P, T)$ представим систему (кристалл или жидкость однокомпонентного вещества) из N атомов в виде структуры из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны и однородно распределены по объему системы V . При этом будем полагать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: локализованном и делокализованном. В локализованном состоянии атом заключен в ячейке, образованной ближайшими соседями, и имеет только колебательные степени свободы. В делокализованном состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Как было показано в [19,22], доля делокализованных атомов, при данных температуре T и удельном объеме $v = V/N$ системы, описывается неполной гамма-функцией сле-

дующего вида:

$$x_d(v, T) = \frac{N_d(v, T)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} \sqrt{t} \exp(-t) dt \\ = 2 \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \sqrt{\frac{E_d}{\pi k_B T}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{E_d}{k_B T}}\right), \quad (2)$$

где E_d — энергия, необходимая для перехода атома из локализованного в делокализованное состояние, k_B — постоянная Больцмана, а интеграл вероятностей имеет вид [23]:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (3)$$

Формула (2) есть следствие того, что число делокализованных атомов, имеющих кинетическую энергию из определенного интервала значений, подчиняется распределению Максвелла–Больцмана, которое справедливо не только для газа, но и для жидкой, аморфной и кристаллической фазы [24,25].

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, для энергии делокализации атома было получено выражение [18,19,22]:

$$E_d = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) m \left(\frac{3c_0 k_B \Theta_0}{4\hbar^3 \sqrt{k_p}}\right)^2 f_y(y_w). \quad (4)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка, m — масса атома, $c_0 = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной (при $N_v = 0$) виртуальной решетке (на это указывает индекс „0“), Θ_0 — температура Дебая для безвакансионной решетки, k_p — коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ сферических ячеек.

Функция $f_y(y_w)$ появляется в (4) для учета квантовых эффектов и имеет вид

$$f_y(y_w) = \frac{2[1 - \exp(-y_w)]}{y_w [1 + \exp(-y_w)]}, \quad y_w = \frac{3\Theta_0}{4T}.$$

Из (1)–(4) следует, что при плавлении кристалла выполняется

$$\frac{E_d}{k_B T_m} = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) \frac{k_B m}{T_m} \left(\frac{3c_0 \Theta_0}{4\hbar^3 \sqrt{k_p}}\right)^2 f_y(y_w) \cong 5.672. \quad (5)$$

Из (5) следует соотношение, которое функционально согласуется с зависимостью, получаемой по критерию Линдемманна

$$T_m = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) \frac{k_B m}{5.672} \left(\frac{3c_0 \Theta_0}{4\hbar^3 \sqrt{k_p}}\right)^2 f_y(y_w) \\ = L_{mE}^2 k_B \frac{m}{3} \left(\frac{3c_0 \Theta_0}{4\hbar}\right)^2 f_y(y_w), \quad (6)$$

где параметр Линдемманна для колебательного спектра кристалла по модели Эйнштейна определяется соотношением [19]:

$$L_{mE} = \frac{3}{\pi \sqrt{8 \cdot 5.672 \cdot \sqrt[3]{k_p}}} = \frac{0.142}{\sqrt[3]{k_p}}.$$

Предполагая, что величина L_{mE} не изменяется с ростом давления, из формулы (6) легко получить выражение

$$T_m(P) = T_m(0) \left[\frac{c_o(P)\Theta_o(P)}{c_o(0)\Theta_o(0)} \right]^2 \frac{f_y(y_w(P))}{f_y(y_w(0))}. \quad (7)$$

Для расчета зависимости $c_o(P)\Theta_o(P)$ необходимо знать уравнение состояния и коэффициент теплового расширения безвакансионной системы. Для определения этих функций используем метод, предложенный нами в работе [26].

Представим парное межатомное взаимодействие в виде 4-параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_o}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_o}{r} \right)^a \right], \quad (8)$$

где D и r_o — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — параметры.

Тогда, как было показано в [27], в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ температуры Дебая можно определить в виде

$$\Theta_o(k_n^o, c_o) = A_w(k_n^o, c_o)\xi \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n^o, c_o)\xi^2}} \right), \quad (9)$$

где k_n^o — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных) ближайших к данному атому, функция $A_w(k_n^o, c_o)$ возникает вследствие учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в системе

$$A_w(k_n^o, c_o) = K_R \frac{5k_n^o \cdot ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c_o} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^o}. \quad (10)$$

Исходя из потенциала (8), в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“, для уравнения состояния P и изотермического модуля упругости B_T можно получить следующие выражения [26]:

$$P = \left[\frac{k_n^o}{6} DU'(R) + \frac{9}{4} k_B \Theta_o \gamma_o E_w(y_w) \right] \frac{1}{v}, \quad (11)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[\frac{k_n^o}{18} DU''(R) + \frac{9}{4} k_B \Theta_o \gamma_o (\gamma_o - q_o) E_w(y_w) - 3k_B \gamma_o^2 T F_E(y_w) \right] \frac{1}{v}. \quad (12)$$

Здесь $R = r_o/c_o = (v_o/v)^{1/3}$ — относительная линейная плотность системы,

$$E_w(y_w) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y_w) - 1]},$$

$$F_E(y_w) = \frac{y_w^2 \exp(y_w)}{[\exp(y_w) - 1]^2}, \quad v_o = \frac{\pi r_o^3}{6k_p},$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a},$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a}. \quad (13)$$

Входящие в (11) и (12) выражения для первого (γ_o) и второго (q_o) параметров Грюнайзена для безвакансионной системы можно найти из (9). Они имеют вид

$$\gamma_o = - \left(\frac{\partial \ln \Theta_o}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)},$$

$$q_o = \left(\frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma_o \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}. \quad (14)$$

Здесь введена функция $X_w = A_w \xi / \Theta_o$, которая определяет роль квантовых эффектов при расчете параметров Грюнайзена.

Так как согласно (9) температура Дебая не зависит от температуры при изохорическом нагреве системы, то изохорную теплоемкость и изобарный коэффициент теплового объемного расширения для безвакансионной системы можно определить в виде [28]:

$$C_v = 3Nk_B F_E \left(\frac{3\Theta_o}{4T} \right),$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \gamma \frac{C_v}{V B_T} = \frac{\gamma C_v}{N B_T [\pi r_o^3 / (6k_p)]} \left(\frac{v_o}{v} \right). \quad (15)$$

Выражения (8)–(15) позволяют определить барическую зависимость функции $c_o(P)\Theta_o(P)$ вдоль определенной изотермы. Для изотермы $T_m(0)$ из (7) получим

$$T_m(P, T_m(0)) = T_m(0) \left[\frac{c_o(P, T_m(0))\Theta_o(P, T_m(0))}{c_o(0, T_m(0))\Theta_o(0, T_m(0))} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0)))}{f_y(y_w(0, T_m(0)))}. \quad (16)$$

При изотермическом росте давления значение $c_o(P, T_m(0))$ уменьшается, но при этом растет функция $T_m(P, T_m(0))$ из (16). Рост функции $T_m(P, T_m(0))$ должен приводить к соответствующему увеличению функции $c_o(P, T_m(0))$. Для учета этого эффекта рассмотрим, какой вклад вносят входящие в (16) функции. При высоких температурах (т.е. при $T \gg \Theta_o$) функция $f_y(y_w)$ близка к единице: $f_y(y_w \ll 1) \cong 1$. Поэтому отношение этих

функций в (16) можно принять равным единице. При условии (которое выполняется для всех металлов)

$$\frac{8D}{k_B A_w (k_n^o, c_o) \xi^2} \gg 1,$$

формулу (9) можно упростить до следующего вида:

$$\begin{aligned} \Theta_o(k_n^o, c_o) &\cong \left[\frac{8DA_w(k_n^o, c_o)}{k_B} \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{5\hbar^2 D k_n^o a b (b+1)}{18k_B^2 m r_o^2 (b-a)} \left(\frac{r_o}{c_o} \right)^{b+2} \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Отсюда легко получить соотношение

$$[c_o(P)\Theta_o(P)]^2 \cong \frac{5\hbar^2 D k_n^o \cdot a b (b+1)}{18k_B^2 m (b-a)} \left(\frac{r_o}{c_o(P)} \right)^b.$$

Таким образом, учесть вклад увеличения значения $c_o(P, T_m(0))$ при барическом росте температуры плавления от $T_m(0)$ до $T_m(P, T_m(0))$ можно путем введения в (16) дополнительного сомножителя

$$\begin{aligned} T_m(P) &\cong T_m(P, T_m(0)) \\ &\times \exp \left[-\frac{b}{3} \alpha_p(P, T_m(0)) [T_m(P, T_m(0)) - T_m(0)] \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где $\alpha_p(P, T_m(0))$ — коэффициент теплового расширения при давлении P , рассчитанный по формуле (15) вдоль изотермы $T_m(0)$.

3. Результаты расчетов

3.1. Золото

Золото (Au, $m(\text{Au}) = 196.967$ a.m.u.) при $P=0$ имеет температуру плавления, равную $T_m(0) = 1337$ К [5]. Золото имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК/FCC) структуру ($k_n^o = 12$, $k_p = 0.7405$) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 220 GPa [29]. Именно поэтому ГЦК-Ау используют в качестве эталона давления [30].

Для ГЦК-Ау параметры парного межатомного потенциала (8) были нами определены самосогласованным методом в [31], и они имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} r_o &= 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 7446.04 \text{ К}, \\ b &= 15.75, \quad a = 2.79. \end{aligned} \quad (18)$$

Уравнение состояния и свойства ГЦК-Ау с параметрами межатомного потенциала (18) были рассчитаны нами методом из (8)–(15) в [26]. Результаты, полученные в [26], показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Поэтому для расчета функции $T_m(P)$ мы применили (18). При использовании параметров потенциала (18) с помощью формул (9)–(15) на изотерме

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические (в скобках) значения наклона линии плавления при $P = 1$ баг для ГЦК-Ау

Авторы — год	dT_m/dP , К/GPa	Ref.
Mitra <i>et al.</i> — 1967	59.7 ± 3 (60–66)	[1]
Akella & Kennedy — 1971	57.3 (60–66)	[2]
Mirwald & Kennedy — 1979	57.0	[3]
Errandonea — 2010	47 ± 3 (37)	[4]
Hieu & Ha — 2013	(38.18–42.66)	[32]
Weck <i>et al.</i> — 2020	39.55^* (46.6)*	[5]
Ashwini <i>et al.</i> — 2022	(43.32)	[9]
Van Nghia <i>et al.</i> — 2022	(40.4)	[34]
This work:		
Eq. (16)	(63.410)	
Eq. (17)	(35.824)	

Примечание. * Определено по уравнению (20) с параметрами из указанной статьи.

$T_m(0) = 1337$ К при $P = 0$ для входящих в формулу (16) параметров было получено:

$$c_o(0, T_m(0)) = 2.93432 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0)) = 168.28 \text{ К}.$$

На рис. 1 показаны барические зависимости как для температуры плавления $T_m(P)$ (левые графики), так и для производной температуры плавления по давлению: $T'_m(P) = dT_m/dP$ (правые графики) для ГЦК-Ау. Функции $T'_m(P)$ были рассчитаны нами путем численного дифференцирования изотермических зависимостей из (16) и (17) по давлению. На верхних графиках показана область низких давлений 0–20 GPa; на средних графиках область давлений 0–150 GPa; на нижних графиках показана область давлений 0–1000 GPa. Пунктирными линиями показаны рассчитанные нами по формулам (16) (верхняя линия) и (17) (нижняя линия) зависимости $T_m(P)$ и $T'_m(P)$. Символами показаны экспериментальные данные $T_m(P)$: крестики — из [2] и кружки — из [5]. Сплошные линии — это зависимости, полученные в работах [4] и [5] путем подгонки экспериментальных данных под уравнение Саймона–Глатцеля (Simon–Glatzel equation) следующего вида:

$$T_m(P) = T_{m0} \left[1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s}, \quad (19)$$

$$T'_m(P) = \frac{dT_m(P)}{dP} = T_{m0} \frac{c_s}{P_0} \left[1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s-1}. \quad (20)$$

В работе [4] для ГЦК-Ау для области давлений до 6 GPa было получено $T_{m0} = 1339$ К, $P_0 = 16.1$ GPa, $c_s = 0.57$. В работе [5] для ГЦК-Ау для области до 106 GPa было получено $T_{m0} = 1337$ К, $P_0 = 22.265 \pm 1.83$ GPa, $c_s = 0.662 \pm 0.03$.

Также в работе [5] зависимость $T_m(P)$ была рассчитана методом молекулярной динамики. Для этой зависимости

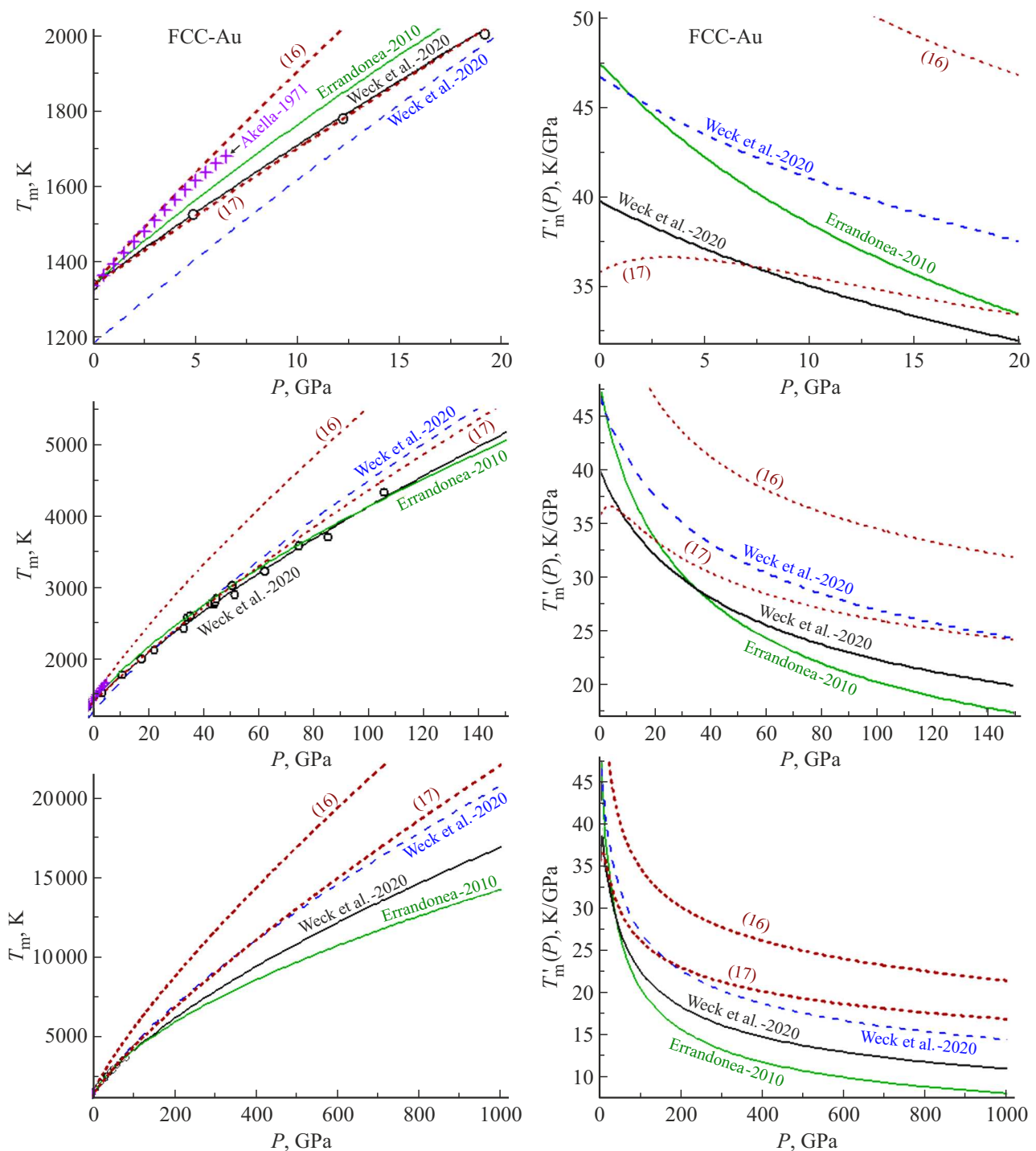


Рис. 1. Барические зависимости температуры плавления $T_m(P)$ (левые графики) и функции $T'_m(P)$ (правые графики) для ГЦК-Ау. Символами показаны экспериментальные данные для $T_m(P)$: крестики — из [2], кружки — из [5]. Сплошные линии — зависимости (19) и (20), полученные в [4,5] на основе экспериментальных данных. Штриховые линии — расчетные зависимости (19) и (20), полученные в [5]. Пунктирные линии — наши расчеты по формулам (16) — верхняя линия, и (17) — нижняя линия.

при давлениях до 107 GPa было получено $T_{m0} = 1181$ K, $P_0 = 17.94$ GPa, $c_s = 0.709$. Эта расчетная зависимость показана на рис. 1 штриховой линией.

Как видно из рис. 1 и табл. 1 для ГЦК-Ау, наша зависимость (17) согласуется с экспериментальными

зависимостями из [4,5] лучше, чем зависимость, полученная в [5] методом молекулярной динамики, вплоть до 200 GPa. Но при этом надо учесть, что зависимость (19) была получена в [4] для области давлений до 6 GPa, а в [5] — для области до 106 GPa.

Отметим, что зависимость $T_m(P)$ для ГЦК-Au была также рассчитана различными аналитическими методами в работах [9,32–34], где было получено хорошее согласие с экспериментальными данными (см. табл. 1). Однако в работах [9,32] для преобразования объемных зависимостей в барические зависимости были использованы разные феноменологические уравнения. В [9] использовалось уравнение состояния Stacey. В [32] для этих целей использовалось уравнение состояния Вине (Vinet) и соотношение $\gamma = \gamma_0(V/V_0)^q$, где для второго параметра Грюнайзена постулировалось $q = 1$. В работах [33,34] расчеты были проведены с помощью статистического метода моментов (statistical moments method, SMM). В основе SMM из [33,34] также используется парный потенциал межатоминого взаимодействия Ми–Леннарда–Джонса (8). Однако SMM намного сложнее, чем наш метод из (8)–(17). Кроме этого, мы используем параметры потенциала (8), которые были определены самосогласованным способом в рамках метода из (8)–(15) в [31]. При вычислениях в рамках SMM параметры потенциала (8) были взяты из других работ, где эти параметры были определены другими методами. В работе [33] для преобразования объемных зависимостей в барические зависимости использовали степенную аппроксимацию уравнения состояния золота, полученную при $T = 0$ К. В [34] зависимости $P(V, T)$ для Au не были представлены. В связи с этим остался открытым вопрос о корректном расчете давления в рамках используемого в работе [34] метода.

3.2. Платина

Экспериментально барическая зависимость $T_m(P)$ для платины изучалась в работах [1,35–38]. Платина (Pt, $m(\text{Pt}) = 195.08$ а.м.у.) имеет ГЦК-структуру ($k_n^0 = 12$, $k_p = 0.7405$) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 200 GPa [37,38]. Поэтому платину так же, как и золото, используют в качестве эталона давления [30]. Однако экспериментальные данные из [1,35–38] для зависимости $T_m(P)$ очень противоречивы, что обусловлено тугоплавкостью этого металла [39]. При $P = 0$ температура плавления платины равна $T_m(0) = 2041.7$ К [37].

Параметры парного межатоминого потенциала (8) для ГЦК-Pt были нами определены самосогласованным методом в [31] на основе расчетов уравнения состояния, коэффициента теплового расширения, модуля упругости и других свойств. Они имеют следующие значения:

$$r_0 = 2.766 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 11400.7 \text{ К},$$

$$b = 11.65, \quad a = 3.05. \quad (21)$$

При использовании параметров потенциала (21) с помощью формул (9)–(15) на изотерме $T_m(0) = 2041.7$ К

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические (в скобках) значения наклона линии плавления при $P = 1$ бар для ГЦК-Pt

Авторы — год	dT_m/dP , К/GPa	Ref.
Mitra <i>et al.</i> — 1967	42 ± 7	[1]
Errandonea — 2013	47	[35]
Patel & Sunder — 2018	25	[36]
Anzellini <i>et al.</i> — 2019	(39.4)*	[37]
Geballe <i>et al.</i> — 2021	~ 40 (52)*	[38]
This work:		
Eq. (16)	(45.441)	
Eq. (17)	(33.185)	

Примечание. * Определено по уравнению (20) с параметрами из указанной статьи.

при $P = 0$ для входящих в формулу (16) параметров было получено

$$c_o(0, T_m(0)) = 2.82146 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0)) = 221.477 \text{ К}.$$

На рис. 2 показаны барические зависимости для температуры плавления $T_m(P)$ (левые графики) и для производной температуры плавления по давлению: $T'_m(P) = dT_m/dP$ (правые графики) для ГЦК-Pt. На верхних графиках показана область низких давлений 0–20 GPa; на средних графиках — область давлений 0–150 GPa; на нижних графиках показана область давлений 0–1000 GPa. Пунктирными линиями показаны рассчитанные нами по формулам (16) (верхняя линия) и (17) (нижняя линия) зависимости $T_m(P)$ и $T'_m(P)$. Сплошными кружками показаны экспериментальные данные $T_m(P)$ из [38]. Сплошные линии — это зависимости, полученные в работах [35,36,38] путем подгонки экспериментальных данных под уравнение Саймона–Глатцеля (19) с параметрами

$$T_{m0} = 2042 \text{ К}, \quad P_0 = 21.5 \text{ GPa}, \quad c_s = 0.50 \text{ из [35]},$$

$$T_{m0} = 2046 \text{ К}, \quad P_0 = 23.0 \text{ GPa}, \quad c_s = 0.28 \text{ из [36]},$$

$$T_{m0} = 2041 \text{ К}, \quad P_0 = 15.1 \text{ GPa}, \quad c_s = 1/2.6 = 0.3846 \text{ из [38]}.$$

Штриховыми линиями на рис. 2 показаны расчетные зависимости (19) и (20), полученные в работе [37] из первых принципов с помощью Z-метода, которые были аппроксимированы зависимостью (19) с параметрами

$$T_{m0} = 2041.7 \text{ К}, \quad P_0 = 44.0 \text{ GPa}, \quad c_s = 0.85.$$

Как видно из рис. 2 и табл. 2 для ГЦК-Pt, наша зависимость (17) согласуется с экспериментальными точками из [38] лучше, чем зависимость, рассчитанная в [37] с помощью Z-метода. При этом надо учесть, что параметры зависимости (19) были получены в [35] для области давлений до 30 GPa, а в [38] — для области до 107 GPa.

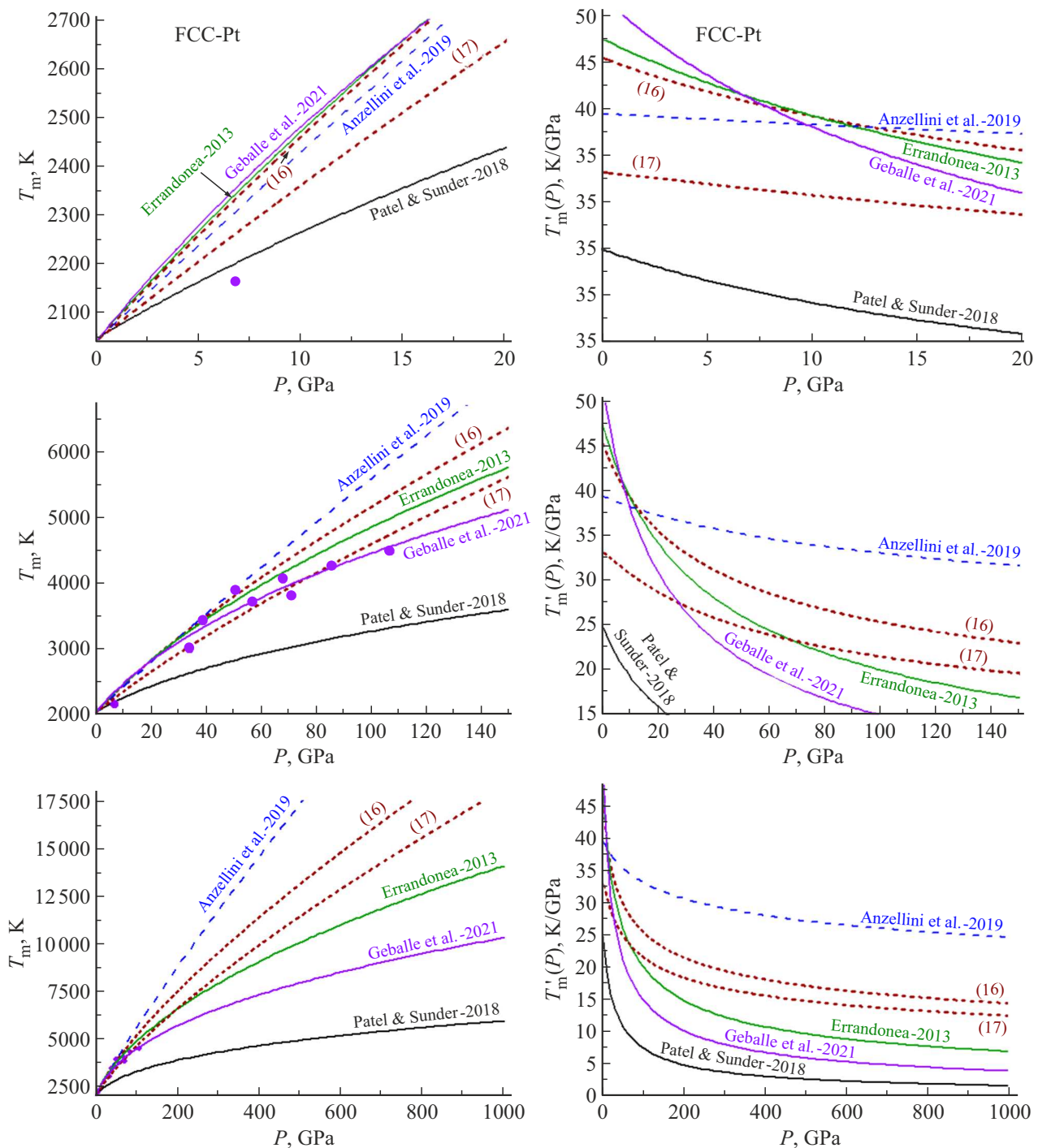


Рис. 2. Барические зависимости температуры плавления $T_m(P)$ (левые графики) и функции $T'_m(P)$ (правые графики) для ГЦК-Pt. Сплошными кружками показаны экспериментальные данные $T_m(P)$ из [38]. Сплошные линии — зависимости (19) и (20), полученные в работах [35,36,38] на основе экспериментальных данных. Штриховые линии — расчетные зависимости (19) и (20), полученные в [37]. Пунктирные линии — наши расчеты по формулам (16) — верхняя кривая, и (17) — нижняя кривая.

3.3. Ниобий

Ниобий более тугоплавкий металл чем платина: $T_m(0) = 2750$ К [40]. Поэтому экспериментально зависимость $T_m(P)$ для ниобия была измерена только недавно в работе [40]. Ниобий (Nb, $m(\text{Nb}) = 92.9064$ а.м.у.) име-

ет объемно-центрированную кубическую (ОЦК/ВСС) структуру ($k_n^0 = 8$, $k_p = 0.6802$), хотя есть указания, что при $P > 6$ ГПа ОЦК-Nb может переходить в орторомбическую (orthorhombic) Pnma-фазу [40]. Теоретически зависимость $T_m(P)$ для ОЦК-Nb была рассчитана в работах [40–44] различными методами.

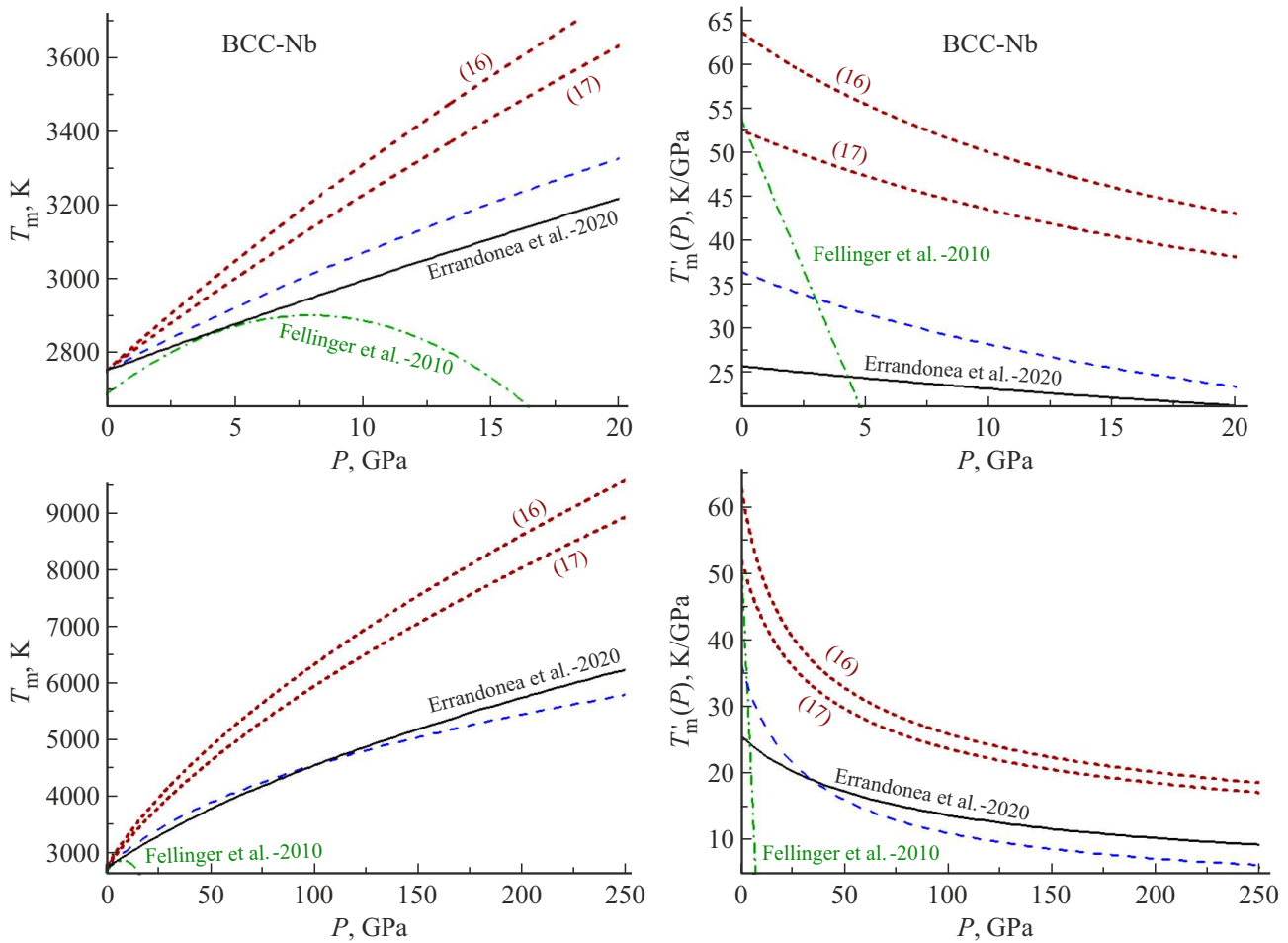


Рис. 3. Барические зависимости температуры плавления $T_m(P)$ (левые графики) и функции $T'_m(P)$ (правые графики) для ОЦК-Nb. Сплошными линиями показаны зависимости (19) и (20), экспериментально полученные в работе [40]. Штриховые линии — теоретические зависимости (19) и (20), полученные в работе [40]. Штрих-пунктирными кривыми показаны теоретические зависимости (23), полученные в [41]. Пунктирные линии — наши расчеты по формулам (16) — верхняя кривая, и (17) — нижняя кривая.

Для ОЦК-Nb параметры парного межатомного потенциала (8) были определены самосогласованным методом в [42], и они имеют следующие значения:

$$r_o = 2.8648 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$D/k_B = 30200 \text{ К}, \quad b = 5.81, \quad a = 1.88. \quad (22)$$

Уравнение состояния и различные свойства ОЦК-Nb с параметрами межатомного потенциала (22) были рассчитаны в [42,43] методом из (8)–(15). В работе [42] барические зависимости различных свойств ОЦК-Nb были рассчитаны вдоль изотерм 300 и 3000 К в интервале давлений $P = 0–200$ ГПа, и результаты показали хорошее согласие с экспериментальными и расчетными данными других авторов. В [43] эти расчеты были обобщены на случай нанокристалла из конечного числа атомов, и были изучены изменения барических зависимостей при уменьшении размера или при деформации формы нанокристалла ОЦК-Nb. Однако зависимость $T_m(P)$ для

ОЦК-Nb в [42,43] была рассчитана по формуле (16) при $T_m(0) = 2742$ К. Здесь же мы рассчитали зависимость $T_m(P)$ по формулам как (16), так и (17) при $T_m(0) = 2750$ К.

При использовании параметров потенциала (22) с помощью формул (9)–(15) на изотерме $T_m(0) = 2750$ К при $P = 0$ для входящих в формулу (16) параметров было получено

$$c_o(0, T_m(0)) = 2.94338 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0)) = 255.4587 \text{ К}.$$

На рис. 3 показаны барические зависимости для температуры плавления $T_m(P)$ (левые графики) и для производной температуры плавления по давлению $T'_m(P) = dT_m/dP$ (правые графики) для ОЦК-Nb. На верхних графиках показана область низких давлений 0–20 ГПа; на нижних графиках — область давлений

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические (в скобках) значения наклона линии плавления при $P = 1$ бар для ОЦК-Nb

Авторы — год	dT_m/dP , K/GPa	Ref.
Errandonea <i>et al.</i> — 2020	25.8 (36.5)	[40]
Fellinger <i>et al.</i> — 2010	(53.9 ± 0.3)	[41]
Kramynin & Ahmedov — 2019	(62)	[42]
Kramynin — 2022	(65.8)	[43]
Hieu <i>et al.</i> — 2022	(22.4)	[44]
This work:		
Eq. (16)	(63.730)	
Eq. (17)	(52.568)	

0–250 GPa. Пунктирными линиями показаны рассчитанные нами по формулам (16) (верхняя линия) и (17) (нижняя линия) зависимости $T_m(P)$ и $T'_m(P)$. Сплошной линией показана зависимость, полученная в работе [40] путем подгонки семи экспериментальных точек, измеренных на интервале 0–120 GPa, под уравнение Саймона–Глатцеля (19) с параметрами

$$T_{m0} = 2750 \text{ K}, \quad P_0 = 48 \text{ GPa}, \quad c_s = 0.45.$$

Штриховая линия — это зависимость, полученная в работе [40] путем подгонки шести точек, рассчитанных на интервале от –7.9 до 287 GPa, методом квантовой молекулярной динамики под уравнение Саймона–Глатцеля (19) с параметрами

$$T_{m0} = 2750 \text{ K}, \quad P_0 = 22.6 \text{ GPa}, \quad c_s = 0.30.$$

Штрих-пунктирной кривой показана зависимость, полученная в [41] путем аппроксимации 11 точек $T_m(P)$, которые были рассчитаны методом молекулярной динамики на интервале 0–2.5 GPa. Эта зависимость имеет вид

$$T_m(P) = T_{m0} + \alpha P + \beta P^2, \quad T'_m(P) = \alpha + 2\beta P, \quad (23)$$

где $T_0 = 2685.8 \pm 0.2$ K, $\alpha = 53.9 \pm 0.3$ K/GPa, $\beta = -3.4 \pm 0.1$ K/GPa².

Как видно из рис. 3 и табл. 3 для ОЦК-Nb, наша зависимость (17) заметно отклоняется от экспериментальной зависимости из [40] и от теоретических зависимостей, полученных как методом молекулярной динамики в [40], так и аналитически, с помощью статистического метода моментов в [44]. Однако при вычислениях в [44] параметры межатомного потенциала (8) были взяты из других работ, где они были определены другими методами. Кроме этого, в работе [44] не были представлены результаты расчета уравнения состояния, т.е. зависимости $P(V, T)$, для ОЦК-Nb в рамках статистического метода моментов, по которому рассчитывалась зависимость $T_m(P)$. В связи с этим остался открытым вопрос о корректном расчете давления.

Отклонение нашей зависимости $T_m(P)$ от экспериментальной из [40] можно объяснить как приближенностью

наших расчетов для ОЦК-Nb, так и другими причинами. Например, можно указать следующие причины.

1. Это может быть обусловлено уменьшением параметра Линдемманна из критерия (6) с ростом давления. Аналогичное уменьшение параметра Линдемманна с ростом давления было обнаружено в [10] при изучении методом квантовой молекулярной динамики кривых плавления циркония (Zr) и гафния (Hf).

2. Это может быть связано с перераспределением электронов на s–d-орбиталях при сжатии переходных металлов с ОЦК-структурой. Данный эффект был экспериментально обнаружен в работе [45] при изучении электронных и упругих свойств монокристаллического молибдена (Mo). Изменение электронной плотности с ростом давления должно привести к изменению параметров парного потенциала межатомного взаимодействия (8).

4. Заключение

Предложен сравнительно простой аналитический (т.е. без компьютерного моделирования) метод расчета зависимости температуры плавления однокомпонентного кристалла от давления. Метод основан на парном 4-параметрическом потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса и делокализационном критерии плавления, и не содержит подгоночных констант.

Показано, что используемый нами делокализационный критерий фазового перехода кристалл–жидкость (1) в случае плавления переходит в критерий Линдемманна, а в случае кристаллизации сводится к критерию Лёвена.

Разработанным методом были рассчитаны барические зависимости температуры плавления и ее производной по давлению для золота, платины и ниобия в интервале давлений $P = 0–1000$ GPa. Показано, что рассчитанные этим методом зависимости для золота и платины лучше согласуются с экспериментальными данными, чем зависимости, полученные методами компьютерного моделирования.

Для ниобия рассчитанная зависимость $T_m(P)$ оказалась более крутой, т.е. величина $T'_m(P)$ получилась больше, чем экспериментальные данные, полученные в работе [40]. Указано, что это расхождение может быть обусловлено разными причинами: например, уменьшением параметра Линдемманна с ростом давления [10], или перераспределением электронов на s–d-орбиталях при сжатии переходных металлов с ОЦК-структурой [45].

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.R. Mitra, D.L. Decker, H.B. Vanfleet. *Phys. Rev.* **161**, 3, 613 (1967). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.161.613>
- [2] J. Akella, G.C. Kennedy. *J. Geophys. Res.* **76**, 20, 4969 (1971). <https://doi.org/10.1029/JB076i020p04969>
- [3] P.W. Mirwald, G.C. Kennedy. *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **84**, B12, 6750 (1979). <https://doi.org/10.1029/JB084iB12p06750>
- [4] D. Errandonea. *Appl. Phys.* **108**, 3, 033517 (2010). <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3468149>
- [5] G. Weck, V. Recoules, J.A. Queyroux, F. Datchi, J. Bouchet, S. Ninet, G. Garbarino, M. Mezouar, P. Loubeyre. *Phys. Rev. B* **101**, 1, 014106 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.014106>
- [6] P. Parisiades. *Crystals* **11**, 4, 416 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11040416>
- [7] Q.S. Mei, K. Lu. *Progress. Mater. Sci.* **52**, 8, 1175 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.01.001>
- [8] J. Ma, W. Li, G. Yang, S. Zheng, Y. He, X. Zhang, X. Zhang, X. Zhang. *Phys. Earth. Planetary Interiors* **309**, 106602 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2020.106602>
- [9] D. Ashwini, V.S. Sharma, K. Sunil. *Eur. Phys. J. Plus* **137**, 545, 1 (2022). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02733-4>
- [10] D.V. Minakov, M.A. Paramonov, G.S. Demyanov, V.B. Fokin, P.R. Levashov. *Phys. Rev. B* **106**, 21, 214105 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.214105>
- [11] F.A. Lindemann. *Physikalische Zeitschrift* **11**, 14, 609 (1910).
- [12] J.J. Gilvarry. *Phys. Rev.* **102**, 2, 308 (1956). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.308>
- [13] J.P. Adams, R.M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **93**, 2, 1332 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.459145>
- [14] J.P. Adams, R.M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **93**, 2, 1358 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.459146>
- [15] H. Löwen, T. Palberg, R. Simon. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 10, 1557 (1993). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1557>
- [16] H. Löwen. *Phys. Rev. E* **53**, 1, R29 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.53.R29>
- [17] S.A. Khrapak. *Phys. Rev. Res.* **2**, 1, 012040 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.012040>
- [18] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **33**, 19, 65 (2007). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys. Lett.* **33**, 10, 837 (2007). <https://doi.org/10.1134/S1063785007100094>]
- [19] М.Н. Магомедов. Физика металлов и металловедение **105**, 2, 127 (2008). [M.N. Magomedov. *Phys. Met. Metallography* **105**, 2, 116 (2008). <https://doi.org/10.1134/S0031918X08020038>]
- [20] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 1, 123 (2012). [D.S. Sanditov. *JETP* **115**, 1, 112 (2012). <https://doi.org/10.1134/S1063776112060143>]
- [21] Д.С. Сандитов, Б.С. Сыдыков. ЖТФ **84**, 5, 52–54 (2014). [D.S. Sanditov, B.S. Sydykov. *Tech. Phys.* **59**, 5, 682 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063784214050272>]
- [22] М.Н. Магомедов. ФТТ **64**, 4, 485 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52189.240> [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **64**, 4, 469 (2022). <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.04.53504.240>]
- [23] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган, Наука, М. (1979). 832 с. [Handbook of Mathematical Functions / Eds M. Abramowitz, I. Stegun. National Bureau of Standards, N.Y. (1964). 1046 p.]
- [24] А.Г. Чирков, А.Г. Пономарев, В.Г. Чудинов. ЖТФ **74**, 2, 62 (2004). [A.G. Chirkov, A.G. Ponomarev, V.G. Chudinov. *Tech. Phys.* **49**, 2, 203 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1648956>]
- [25] Г.М. Полегаев, М.Д. Старостенков. ФТТ **51**, 4, 686 (2009). [G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov. *Phys. Solid State* **51**, 4, 727 (2009). <https://doi.org/10.1134S106378340904012X>]
- [26] М.Н. Магомедов. ФТТ **64**, 7, 765 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52559.319> [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **64**, 7, 765 (2022). <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.07.54579.319>]
- [27] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **58**, 9, 1297 (2013). <https://doi.org/10.1134/S106378421309020X>]
- [28] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 383 с. [L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials*. J. Wiley & Sons Ltd., N.Y. (1973). 346 p.]
- [29] R. Briggs, F. Coppari, M.G. Gorman, R.F. Smith, S.J. Tracy, A.L. Coleman, A. Fernandez-Pañella, M. Millot, J.H. Eggert, D.E. Fratanduono. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 4, 045701 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.045701>
- [30] D.E. Fratanduono, M. Millot, D.G. Braun, S.J. Ali, A. Fernandez-Pañella, C.T. Seagle, J.-P. Davis, J.L. Brown, Y. Akahama, R.G. Kraus, M.C. Marshall, R.F. Smith, E.F. O'Bannon III, J.M. McNaney, J.H. Eggert. *Science* **372**, 6546, 1063 (2021). <https://doi.org/10.1126/science.abh0364>
- [31] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 9, 1415 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51279.080> [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **63**, 9, 1495 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063783421090250>]
- [32] H.K. Hieu, N.N. Ha. *AIP Adv.* **3**, 11, 112125 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4834437>
- [33] P.D. Tan, P.D. Tam. *Vacuum* **198**, 110815 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110815>
- [34] N. Van Nghia, N.D. Chinh, H.K. Hieu. *Vacuum* **202**, 111189 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111189>
- [35] D. Errandonea. *Phys. Rev. B* **87**, 5, 054108 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054108>
- [36] N.N. Patel, M. Sunder. *AIP Conf. Proc. AIP Publ. LLC* **1942**, 1, 030007 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5028588>
- [37] S. Anzellini, V. Monteseuro, E. Bandiello, A. Dewaele, L. Burakovsky, D. Errandonea. *Sci. Rep.* **9**, 13034 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49676-y>
- [38] Z.M. Geballe, N. Holtgrewe, A. Karandikar, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, A.F. Goncharov. *Phys. Rev. Mater.* **5**, 3, 033803 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.033803>
- [39] J.-M. Joubert, J.-C. Crivello, G. Deffrennes. *Calphad* **74**, 102304 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102304.hal-03295408>
- [40] D. Errandonea, L. Burakovsky, D.L. Preston, S.G. MacLeod, D. Santamaría-Perez, S. Chen, H. Cynn, S.I. Simak, M.I. McMahon, J.E. Proctor, M. Mezouar. *Commun. Mater.* **1**, 1, 60 (2020). <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00058-2>
- [41] M.R. Fellingner, H. Park, J.W. Wilkins. *Phys. Rev. B* **81**, 14, 144119 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144119>
- [42] С.П. Крамынин, Э.Н. Ахмедов. Физика металлов и металловедение **120**, 11, 1123 (2019). DOI: 10.1134/S0015323019110093 [S.P. Kramynin, E.N. Ahmedov. *Phys. Met. Metallography* **120**, 11, 1027 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0031918X19110097>]

- [43] С.П. Крамынин. Физика металлов и металловедение **123**, 2, 119 (2022). DOI: 10.31857/S0015323022020061 [S.P. Kramynin. Phys. Met. Metallography **123**, 2, 107 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0031918X22020065>]
- [44] H.K. Hieu, H. Hoang, P.T.M. Hanh, T.T. Hai. Vacuum **206**, 111507 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111507>
- [45] C. Yang, Y. Zhang, N.P. Salke, Y. Bi, A. Alatas, A.H. Said, J. Hong, J.F. Lin. Phys. Rev. B **105**, 9, 094105 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.094105>

Редактор Е.В. Толстякова