

Термодинамические и структурные свойства жидкого висмута по результатам расчетов методом квантовой молекулярной динамики

Д. В. Минаков^{1,2}, М. А. Парамонов^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: pasha@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2025 г.

Аннотация. В статье проведены расчеты термодинамических и структурных свойств жидкого висмута методом квантовой молекулярной динамики. Приводятся парные корреляционные функции, структурный фактор и координационное число при высокой и низкой плотности. Вычислены изохоры в диапазоне плотностей 2–10 г/см³ и температур 1–10 кК. Впервые выполнена оценка критических параметров висмута на основе квантовых расчетов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Висмут является важным материалом, входящим в состав жидкометаллических теплоносителей для ядерных энергоустановок [1]. Теплофизические свойства жидкого висмута можно исследовать экспериментально лишь при относительно низких температурах и давлениях, однако для моделирования аварийных режимов работы необходимо знание ряда свойств висмута в более широком диапазоне параметров [2]. В последние годы для этой цели активно применяется метод квантовой молекулярной динамики, последовательно учитывающий как вырождение электронной подсистемы, так и движение ионов с учетом всех видов взаимодействий в жидком металле [3]. Метод может применяться для расчетов термодинамических, транспортных и оптических свойств материалов [4], а также дает возможность вычислять и структурные свойства, в том числе парные корреляционные функции и координационное число [5]. Метод квантовой молекулярной динамики является очень трудоемким, поэтому для расчетов активно привлекаются суперкомпьютеры.

2. ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ

В данной работе первопринципные расчеты термодинамических свойств висмута выполнялись с помощью метода квантовой молекулярной динамики (КМД), основанном на методе функционала плотности (МФП). Использовался известный программный пакет VASP [6]. Моделирование КМД выполняется в приближении Борна–Оппенгеймера (адиабатическое приближение): электроны рассматриваются в рамках МФП, для них приближенно решается многочастичное уравнение Шредингера с использованием базиса плоских волн при заданных положениях ионов и вычисляются силы, действующие на ионы. В свою очередь, ионы рассматриваются как классические точечные частицы, двигающиеся под действием этих сил в соответствии с системой уравнений Ньютона. В реализации метода функционала плотности использовалось обобщенно-градиентное приближение (GGA) с поправками в форме PBE [7], наиболее часто привлекаемое при расчетах конденсированных сред в последнее время. Этот выбор также оправдан тем фактом, что расчеты с обменно-корреляционным функционалом PBE гораздо точнее воспроизводят нормаль-

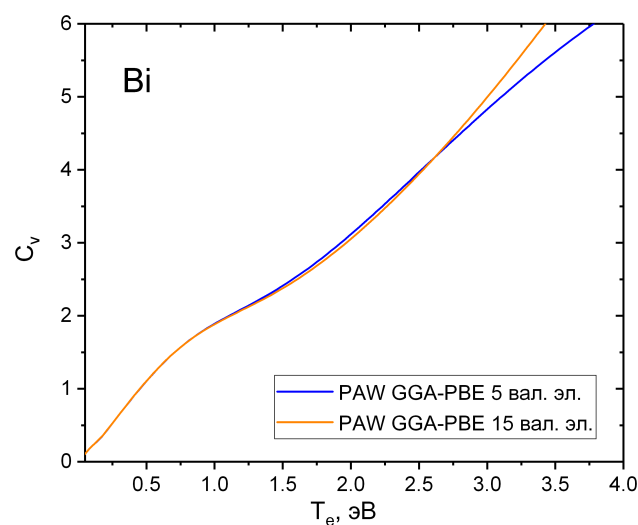


Рисунок 1. Теплоемкость при постоянном объеме для висмута при нормальной плотности в зависимости от температуры электронной подсистемы.

ную плотность висмута, чем с использованием приближения локальной плотности (LDA).

Для ускорения расчетов использовалось псевдопотенциальное приближение (ПП), в рамках которого для расчета распределения электронной плотности в ячейке с помощью МФП участвуют только валентные электроны, остальные электроны включаются в неизменный замороженный ионный кор. Для реализации псевдопотенциального метода использовался подход проекторов присоединенных волн (PAW) [8]. Использование ПП накладывает ограничения по температуре и давлению, в рамках которых учет возбуждения внутренних замороженных электронов кора можно пренебречь без потери точности расчета. Стоит отметить, что каждый КМД-расчет занимает до нескольких дней и даже недель вычислений на суперкомпьютере, поэтому вопрос подбора оптимальных параметров моделирования стоит особенно остро.

В этой связи нами были выполнены тестовые расчеты с различными ПП, а также проведена проверка сходимости по вычислительным параметрам во всем исследуемом в данной работе диапазоне температур и

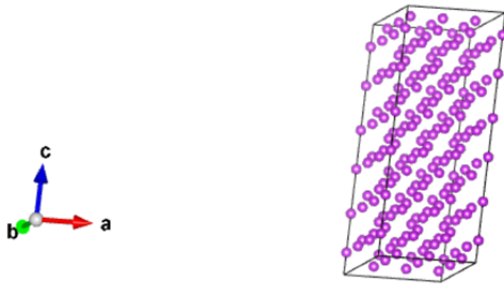


Рисунок 2. Ромбоэдрическая кристаллическая решетка Bi при $T = 300$ К.

плотностей. В качестве основного ПП, используемого в данной работе, был выбран PAW-псевдопотенциал с 5 валентными электронами. На рисунке 1 представлено сравнение теплоемкости при постоянном объеме для нормальной плотности для выбранного ПП и более точного ПП с 15 валентными электронами. Подобное сравнение с более точным ПП позволяет оценить границы применимости по температуре для выбранного ПП. Как видно из рисунка, оба ПП дают идентичное описание электронной подсистемы вплоть до температур 1.25 эВ или 14.5 кК. Однако и при дальнейшем нагреве электронной подсистемы наблюдается хорошее согласие обоих ПП вплоть до температуры 2.5 эВ. В данной работе мы не будем рассматривать температуры выше 10 кК и, как мы видим из приведенного анализа, в выбранном диапазоне температур ПП с 5 валентными электронами обеспечивает высокую точность расчетов. Прямое сравнение результатов КМД-моделирования для отдельных точек на фазовой диаграмме в рассматриваемом диапазоне температур и плотностей, полученных с использованием разных ПП, также показало согласие в пределах статической погрешности.

Мы рассчитали равновесную плотность при $T = 300$ К путем прямого КМД-расчета точек на изотерме 300 К и экстраполяцией полученной зависимости к нулевому давлению. Для расчета свойств твердого висмута при 300 К использовалась ромбоэдрическая кристаллическая решетка и 162 атома в суперъячейке (см. рисунок 2). Полученные в результате КМД-расчетов значения плотности и внутренней энергии при $P = 0$ и $T = 300$ К равны, соответственно, $\rho_0^{QMD} = 9.36$ г/см³ и $E_0^{QMD} = -3.8107$ эВ/атом. Таким образом, отличие от экспериментально измеренного значения плотности висмута при 300 К ($\rho_0^{exp} = 9.807$ г/см³ [9]) составляет около 4%. Для учета различия в описании висмута при нормальных условиях в дальнейшем при сравнении с экспериментальными данными мы будем использовать относительную плотность.

Интересно отметить, что плотность жидкого висмута в точке плавления при атмосферном давлении (544.7 К) составляет 10.05 г/см³, что больше, чем нормальная плотность. Таким образом, висмут уплотняется при плавлении (среди элементов такое поведение наблюдается также для кремния, галлия и германия). По этой причине в жидком висмуте проводились расчеты на изохоре 10 г/см³.

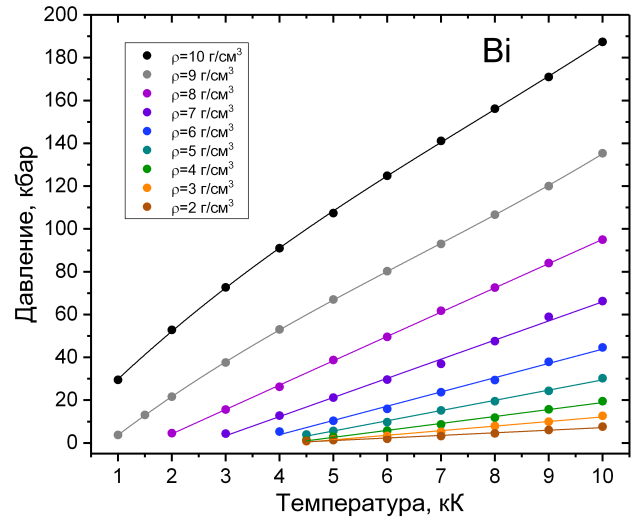


Рисунок 3. Семейство изохор жидкого висмута в диапазоне плотностей 2–10 г/см³ на сетке температур от 1 до 10 кК по результатам КМД-расчетов.

При разложении волновых функций электронов по базису плоских волн в обратном пространстве было выбрано ограничение для предельной энергии $E_{cut} = 400$ эВ. Сходимость по этому параметру проверялась при разных плотностях и температурах. Для аппроксимации зоны Бриллюэна при расчете электронных свойств жидкой фазы висмута использовалась одна $\mathbf{k}$ -точка — особая точка Балдереша $\{1/4, 1/4, 1/4\}$ [10]. Величина временного шага моделирования выбиралась равной 2 фс. Каждое КМД-моделирование продолжалось не менее 3000 временных шагов после выхода системы на равновесие, величина статистической погрешности вычисляемых средних значений термодинамических свойств контролировалась и не превышала в расчетах 1%. Для всех расчетов жидкой фазы висмута использовались 128 атомов в суперъячейке. Сходимость результатов моделирования по числу атомов была аккуратно проверена.

3. РАСЧЕТ ИЗОХОР

В результате большого объема вычислений была рассчитана подробная сетка изотерм и изохор жидкого висмута в диапазоне температур от 1 до 10 кК и плотностей от 2 до 10 г/см³. Всего в ходе КМД-расчетов было получено более 60 точек, для каждой точки путем усреднения на равновесном участке моделирования определялись давление и энергия и их статистическая погрешность. Следует отметить, что некоторые точки при расчете изохор могут попадать в двухфазную область жидкость–газ, положение которой *a priori* неизвестно. Поэтому при проведении моделирования тщательно контролировалось однородное распределение частиц в вычислительной ячейке. При обнаружении неоднородностей расчет отбрасывался.

Рассчитанные нами зависимости давления от температуры вдоль изохор Bi в жидкой фазе для плотностей от 10 до 2 г/см³ представлены на рисунке 3.

Полученные изохоры методом наименьших квадратов были аппроксимированы полиномами для

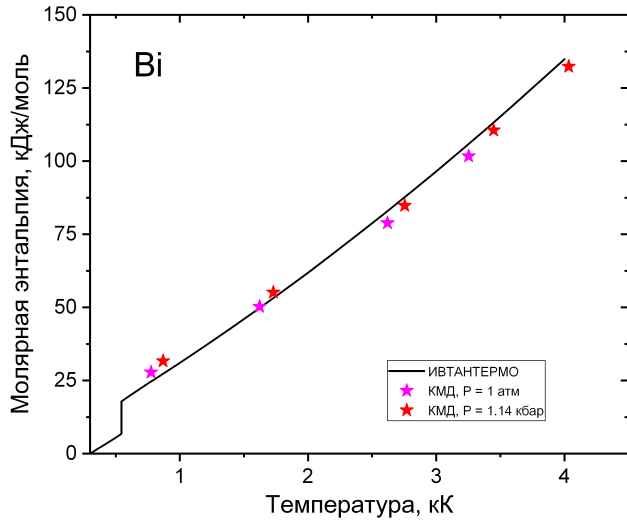


Рисунок 4. Молярная энтальпия Bi в диапазоне температур от 0.3 до 4 кК.

использования в дальнейших расчетах. Наилучшее описание зависимости давления от температуры вдоль изохор обеспечивают полиномы третьей степени для плотностей 10 и 9 г/см³, квадратичные — для плотностей от 7 до 2 г/см³, изохора 8 г/см³ наилучшим образом описывается линейной зависимостью.

Для проверки надежности полученного табличного уравнения состояния (УРС) было выполнено сравнение с экспериментальными данными по молярной энтальпии. Величина внутренней энергии при заданном давлении была получена на основе аппроксимаций расчетных энергий вдоль изохор квадратичными полиномами.

На рисунке 4 представлено сравнение с данными из справочника ИВТАНТЕРМО в диапазоне температур до 4 кК. Можно отметить хорошее согласие точек, полученных с использованием рассчитанного методом КМД табличного УРС, со справочными данными. Сравнение с экспериментальными данными по плотности жидкого висмута будет представлено в разделе 2.3.

4. РАСЧЕТ ПАРНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ, СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА И КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА

В рамках выполнения проекта были рассчитаны парные корреляционные функции (ПКФ) системы

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (1)$$

для разных плотностей и температур жидкого висмута.

Расчет координационного числа выполнялся на основе результатов расчета парной корреляционной функции по формуле

$$N_c = 4\pi\bar{\rho} \int_0^{r_c} g(r) r^2 dr, \quad (2)$$

где $\bar{\rho}$ — концентрация частиц, а r_c — абсцисса первого минимума ПКФ.

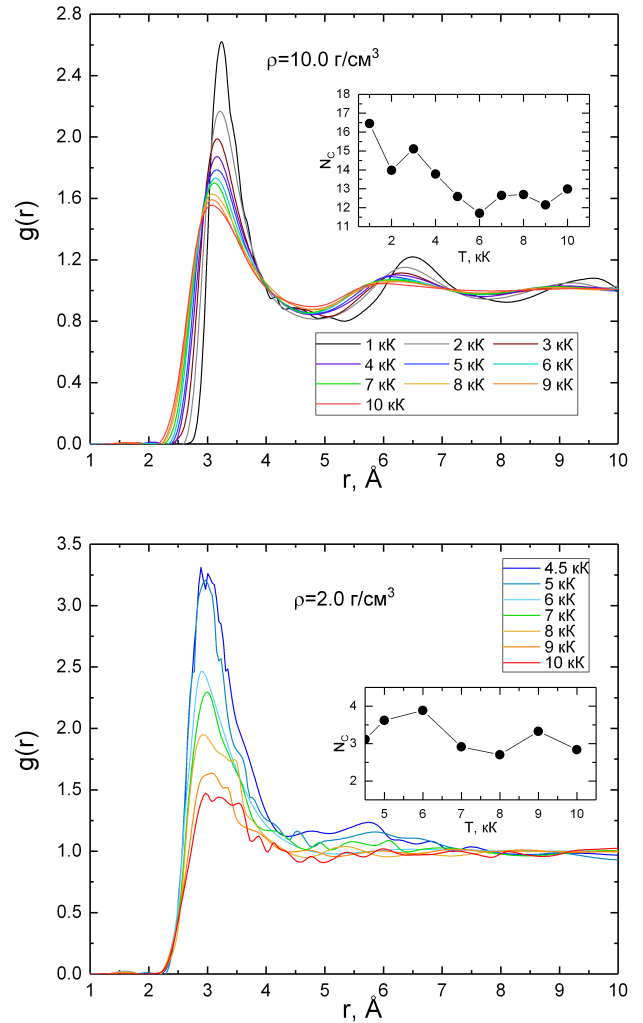


Рисунок 5. Парная корреляционная функция для жидкого Bi при плотностях 10 и 2 г/см³ и температурах от 4.5 до 10 кК. На вкладках приведено координационное число вдоль соответствующих изохор.

Структурный фактор в данной работе восстанавливался из ПКФ по формуле для изотропной среды

$$S(k) = 1 + 4\pi\bar{\rho} \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (3)$$

На рисунке 5 представлены графики ПКФ для разных температур на рассчитанных изохорах, а также результаты расчета структурного фактора и координационного числа для каждого состояния. При плотности 2 г/см³ осцилляции на ПКФ объясняются малым числом частиц в моделировании и недостаточным числом конфигураций при усреднении, то есть являются численным эффектом.

Как видно из приведенных графиков, осцилляции в окрестности первого минимума ПКФ не позволяют оценить координационное число с хорошей точностью. Общие закономерности, однако, установить удается. Так, координационное число снижается при понижении плотности от $N_c \approx 13$ при 10 г/см³ до $N_c \approx 3$ при плотности 2 г/см³.

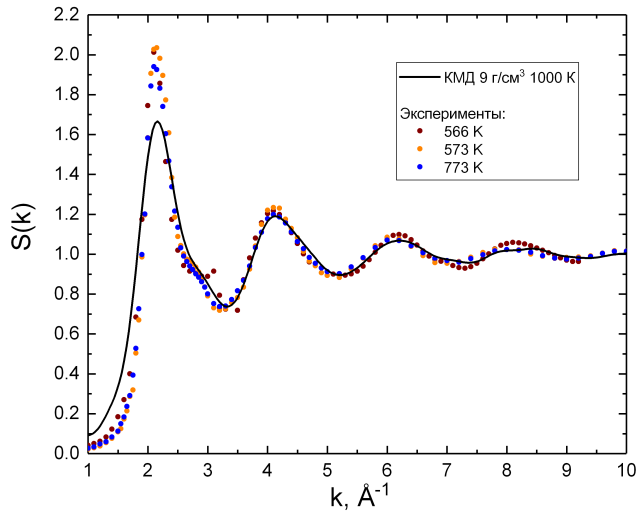


Рисунок 6. Структурный фактор для жидкого Bi в окрестности плавления; эксперимент при 566 К — [11], при 577 и 773 К — [12].

Можно также отметить, что ПКФ для плотности 2 г/см^3 демонстрирует поведение, свойственное газовой фазе, с плавным падением $g(r)$ до 1 без наличия явного минимума.

Для сравнения с экспериментальными данными в окрестности плавления был использован рассчитанный структурный фактор для плотности 9 г/см^3 и $T = 1000 \text{ К}$. Отметим, что давление в этой точке, согласно КМД-расчету, равно 3.74 кбар. Аппроксимация изохоры 9 г/см^3 к нулевому давлению дает величину температуры 770 К. В связи с этим для сравнения были выбраны экспериментальные данные в окрестности этой температуры. На рисунке 6 представлено сравнение с экспериментальными данными из работ [11] и [12], полученными при температурах 566, 577 и 773 К.

Из рисунка можно отметить хорошее согласие положения экстремумов $S(k)$ для расчетных и экспериментальных данных. Экспериментальные данные демонстрируют большую величину первого максимума, чем предсказывает расчет. Это расхождение можно объяснить более высокой температурой в расчете, а также меньшей плотностью, использованной в расчете, по сравнению с экспериментом (10.03 г/см^3 при 573 К и 9.79 при 773 К для эксперимента [11]).

5. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Для расчета параметров критической точки на основе результатов КМД-моделирования использовался программный код, ранее созданный авторами. Данный код реализует метод последовательного приближения к критической изотерме и поиска стационарной точки перегиба, где первая и вторая производные давления по объему равны нулю. Для уменьшения влияния статистической погрешности расчетные данные по давлению на каждой изохоре аппроксимируются линейной зависимостью, коэффициенты которой используются далее в расчете. В свою очередь, изотермические кривые аппроксимируются кубическим полиномом в указанном

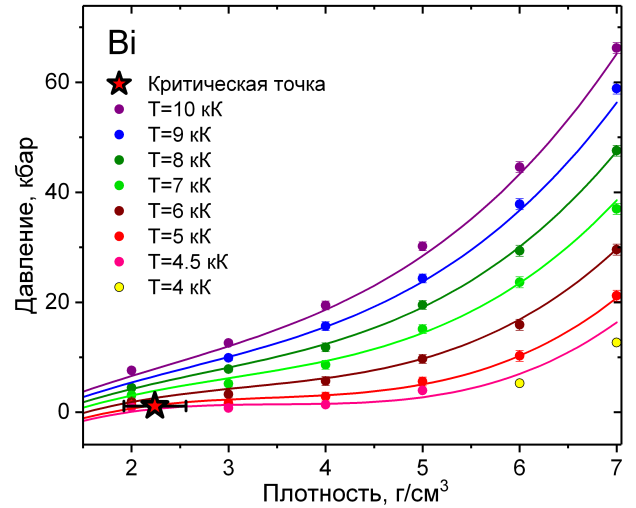


Рисунок 7. Околокритические изотермы висмута из КМД-расчета, а также оценка положения критической точки.

диапазоне температур и плотностей. Для оценки критических параметров и их погрешностей с учетом возможной ошибки вычислений выполняется моделирование методом Монте-Карло. Вокруг расчетных значений давления из атомистического моделирования на изохорах выбираются случайным образом точки в соответствии с нормальным распределением, и для них выполняется процедура полиномиальной аппроксимации, как описано выше, и определение точки перегиба. Данная процедура повторяется несколько тысяч раз для набора статистической значимости, затем полученные параметры критической точки усредняются [4, 5, 13].

Для расчета критических параметров в данной работе использовались полученные в ходе выполнения проекта с помощью КМД-моделирования изохоры висмута с плотностями от 7 до 2 г/см^3 . Данный диапазон параметров был выбран по причине наилучшего описания расчетных точек сглаженными кубическими полиномами. Полученные изотермы в окрестности критической точки изображены на рисунке 7.

В данной работе впервые с помощью первопринципного метода КМД была получена оценка параметров критической точки висмута: $T_c = 4.8 \pm 0.3 \text{ кК}$, $\rho_c = 2.24 \pm 0.3 \text{ г/см}^3$, $P_c = 1.14 \pm 0.3 \text{ кбар}$. Критический фактор сжимаемости равен $Z_c = P_c \mu / (\rho_c R T_c) = 0.27 \pm 0.08$, что близко к характерным величинам, полученным авторами для других металлов, в том числе тугоплавких, как, например, вольфрам и молибден.

Величина критического давления была использована для восстановления критической изобары и оценки положения границы двухфазной области жидкость–газ для висмута. Полученная кривая изображена на рисунке 8.

Можно отметить хорошее согласие с экспериментальными данными [14–16] при $P \sim 1 \text{ бар}$ в окрестности плавления. Обращает на себя внимание большой разброс оценок критических точек по температуре и плотности. Полученная оценка критического давления и плотности близка к оценке Фортова (1975) [19]. Наилучшее согласие полученной в данной работе критической точки наблюдается с оценкой из работы [15], недавняя

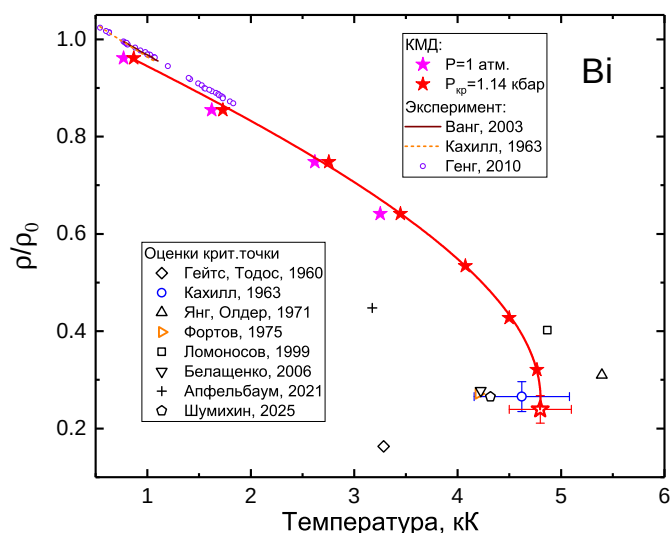


Рисунок 8. Фазовая диаграмма висмута в области пониженных плотностей. Сплошная красная кривая — критическая изобара ($P = 1.14$ кбар). Звезды — расчеты методом КМД (малиновые — при $P = 1$ бар, красные — при $P = 1.14$ бар). Эксперимент при $P \sim 1$ бар: коричневая сплошная линия — [14], оранжевая пунктирная линия — [15], фиолетовые кружки — [16]. Оценки критических параметров (незакрашенные крупные значки): ромб — [17], кружок — [15], треугольник — [18], правый треугольник — [19], квадрат — [20], перевернутый треугольник — [21], крест — [22], пятиугольник — [23].

оценка [23] также близка к нашему результату по плотности и температуре. Критическая температура близка к оценке из докторской диссертации Ломоносова [20].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом квантовой молекулярной динамики численны термодинамические и структурные свойства жидкого висмута в широком диапазоне плотностей и температур. В статье приведены парные корреляционные функции, структурный фактор и корреляционное число при высокой и низкой плотности. Рассчитанная сетка изохор и изотерм впервые дала возможность оценить критические параметры висмута из квантовых расчетов без привлечения эмпирической информации: $T_c = 4.8 \pm 0.3$ кК, $\rho_c = 2.24 \pm 0.3$ г/см³, $P_c = 1.14 \pm 0.3$ кбар. Также было оценено положение кривой испарения висмута со стороны жидкости в хорошем согласии с име-

ющимися экспериментальными данными по тепловому расширению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев В П, Морозов В А и Орлов Ю И 2005 Жидкометаллические теплоносители *Машиностроение ядерной техники. Кн. 1* (Москва: Машиностроение) с. 374–382
2. Асмолов В Г и Сидоренко В А 2004 *Атомная энергия* **96** 3–23
3. Marx D and Hutter J 2009 *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods* (New York: Cambridge University Press)
4. Minakov D, Paramonov M and Levashov P 2021 *Physical Review B* **103** 184204
5. Paramonov M, Minakov D, Dorovatovsky A, Sheindlin M, Fokin V, Demyanov G and Levashov P 2024 *Physical Review B* **110** 184204
6. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Physical review B* **54** 11169
7. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Physical review letters* **77** 3865
8. Kresse G and Joubert D 1999 *Physical review B* **59** 1758
9. Arblaster J W 2018 *Selected values of the crystallographic properties of elements* (Russell Township: ASM International)
10. Baldereschi A 1973 *Phys. Rev. B* **7** 5212–5215
11. Waseda Y 1980 *The Structure of Non Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids* (Mexico, New York: McGraw-Hill International Book Company)
12. Dahlborg U and Davidovi M 1986 *Physics and Chemistry of Liquids: an International Journal* **15** 243–252
13. Minakov D, Paramonov M and Levashov P R 2018 *Physical Review B* **97** 024205
14. Wang L, Wang Q, Xian A and Lu K 2003 *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** 777–784
15. Cahill J A and Kirshenbaum A D 1963 *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **25** 501–506
16. Geng H, Li W, Sun C, Wang Z, Wang G and Qi X 2010 *Physica B: Condensed Matter* **405** 465–468
17. Gates D S and Thodos G 1960 *AIChE Journal* **6** 50–54
18. Young D A and Alder B J 1971 *Physical Review A* **3** 364–371
19. Фортов В Е, Дремин А Н и Леонтьев А А 1975 *Теплофизика высоких температур* **13** 1072–1080
20. Ломоносов И В 1999 *Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах* Диссертация ИИХФ РАН
21. Белащенко Д К и Островский О И 2006 *ЖФХ* **80** 602–615
22. Апфельбаум Е М 2021 *ТВТ* **59** 507–513
23. Шумихин А С 2025 *ТВТ* **63** 344–352