

УДК 536.71

РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ИНДИЯ НА ОСНОВЕ ЗАКОНОВ ПОДОБИЯ, СВЯЗАННЫХ С ЛИНИЕЙ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

© 2024 г. Е. М. Апфельбаум

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: apfel_e@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 30.03.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Кривая сосуществования жидкость–газ (бинодаль) для индия на плоскости плотность–температура рассчитана с помощью законов подобия, связанных с линией единичного фактора сжимаемости, и численного моделирования методом погруженного атома. Для этого использовалась ранее разработанная модель, учитывающая общие асимптотические свойства бинодали, следующие из теории критических явлений и используемых законов подобия. Эта модель ранее была проверена для веществ с известной бинодалью и успешно применялась для ряда металлов, для которых положение бинодали и критических точек не может быть пока получено из измерений и более строгих методов расчета. Кроме этого, методом погруженного атома рассчитана плотность жидкости на линии кристаллизации индия при известных из измерений давлениях и температурах. Данные об этой плотности до сих пор отсутствовали в литературе.

DOI: 10.31857/S0040364424040042

ВВЕДЕНИЕ

Информация о фазовых границах различных веществ и систем играет важную роль как в фундаментальных, так и в прикладных задачах [1]. Это касается, в частности, кривой сосуществования жидкость–газ, или бинодали. К настоящему моменту времени накоплен большой объем расчетных и, главное, достаточно точных экспериментальных данных по положению этой фазовой границы для множества веществ (см., например, базу данных NIST [2]). Однако такая ситуация наблюдается для веществ, которые при нормальных условиях, т.е. при давлении $P = 1$ атм и температуре $T = 300$ К, являются газами или жидкостями. Такие вещества обладают сравнительно низкой температурой T_c критической точки (КТ), что позволяет провести необходимые измерения во всем нужном диапазоне давлений, температур и плотностей. Для металлов же, как и для большинства веществ, находящихся в кристаллической фазе при нормальных условиях, ситуация противоположная. Современные экспериментальные методы позволяют достаточно точно определить температуры ниже

приблизительно 5 кК [3], что не дает возможности измерить высокотемпературную часть бинодали для большинства металлов. Как результат, сейчас есть только два металла, у которых измерена вся бинодаль вместе с КТ. Это ртуть ($T_c = 1753$ К [4]) и цезий ($T_c = 1938$ К [5–7]).

Расчетные методы могут отчасти поправить ситуацию, но не всегда. Реальное вещество представляет собой смесь электронов и положительно заряженных ядер. В современной статистической физике уже давно получены строгие теоретические соотношения, однозначно связывающие термодинамические величины с межчастичным потенциалом взаимодействия системы [1]. Эти соотношения верны как для систем с классической, так и с квантовой статистикой частиц. При этом для расчета свойств классических систем на основе этих соотношений разработаны и успешно реализованы многочисленные методы численного моделирования (см., например, [8]). Поэтому если реальное вещество можно заменить некоторой системой классических частиц с заданным эффективным потенциалом взаимодействия, то задача о расчете бинодали решается в рамках таких числен-

ных методов при условии, что используемый потенциал (или потенциалы в случае многокомпонентных систем) описывает свойства системы в широком диапазоне плотностей, охватывая и газовую, и жидкую фазы. Все эти условия выполняются для газов и жидкостей, у которых в большинстве своем есть и данные измерений. Совершенно иная ситуация с металлами.

В отличие от обычных газов и жидкостей начальную квантовую кулоновскую смесь для металлов нельзя заменить на некоторую эквивалентную систему классических частиц. Точнее, пока не предложен метод, как это сделать во всем диапазоне плотностей и температур, требуемых для расчета бинодали. Существуют лишь отдельные, сравнительно небольшие области фазовой диаграммы, в которых свойства металла можно описать такой заменой. Это, например, метод погруженного атома (см. [9] и ссылки там), который описывает жидкий металл, представляя его как однокомпонентную систему с эффективным многочастичным потенциалом (ЕАМ, Embedded atom method). ЕАМ работает при не слишком высоких температурах и не слишком низких плотностях, но он не описывает более разреженные состояния, хотя такие попытки предпринимались [10]. Таким образом, чтобы построить бинодаль металла на основе строгой теории все же нужно решать в том или ином виде квантово-механическую задачу для начальной кулоновской смеси. Для этого в последние несколько десятилетий были разработаны так называемые первопринципные методы, например метод квантово-молекулярной динамики [11–15]. Но и эти методы пока еще хорошо описывают вещество только при сравнительно больших плотностях. Кроме этого, в них существуют и другие проблемы, связанные, например, с точностью описания обменно-корреляционного взаимодействия, которые лишь усиливаются при понижении плотности. Как результат, в настоящий момент времени нет расчетов бинодали этими методами, а есть лишь немногочисленные расчеты критической изотермы и оценки положения КТ [14, 15].

Таким образом, все еще остается актуальным применение более простых методов, построенных на соотношениях подобия и экстраполяции известных из измерений низкотемпературных данных. Такой подход уже давно применяется для оценки критических точек различных веществ [16–18]. Среди различных соотношений подобия одними из наиболее общих являются закономерности, связанные с линией единичного фактора сжимаемости на плоскости плотность–температура [19]. На их основе нами было разработано общее интерполяционное уравне-

ние для бинодали [20], которое было проверено на веществах с известной из измерений бинодалью, и установлено, что уравнение описывает эти данные с отклонением, не превышающим 5%. Кроме того, был разработан и метод его применения для металлов, который успешно применялся для ряда металлов, таких как алюминий, медь, уран, галлий, висмут [20–22]. В данной работе этот метод используется для построения бинодали индия на плоскости плотность–температура и оценки координат его критической точки, что и является основной целью данного исследования.

ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И СООТНОШЕНИЯ ПОДОБИЯ

Линия единичного фактора сжимаемости относится к общему классу идеальных линий для разных величин. Для какой-либо физической величины ее значение вдоль соответствующей идеальной линии совпадает со значением для идеального газа при тех же параметрах. Поэтому линия единичного фактора сжимаемости определяется условием $Z(P, n, T) = 1$, где Z — фактор сжимаемости, P — давление, T — температура, n — концентрация частиц, ρ — плотность, т.е. $\rho = mn$, m — масса частицы. Давление P связано с n и T уравнением состояния $P = P(n, T)$. Это приводит к зависимости только от двух переменных, т.е. $Z(P, n, T) = Z(P(n, T), n, T) \rightarrow Z(n, T) = 1$. Так как, по определению, $Z = P/(nkT)$, то уравнение $Z(n, T) = 1$ определяет идеальную линию для давления. Аналогичные линии можно ввести и для других величин, например энтальпии или внутренней энергии [23]. Они возникали в различных задачах, начиная еще с 19-го столетия (см. исторический обзор в [24]). Их можно рассматривать не только на плоскости (n, T) , но и в любой другой паре координат [25]. Но именно в координатах (n, T) в начале 20-го столетия было обнаружено геометрическое подобие для линии $Z = 1$, позже подтвержденное и для других идеальных линий. Бачинский [26] был, по-видимому, первым, кто, используя уравнение Ван-дер-Ваальса (ВдВ) для описания своих экспериментов, обнаружил, что в этих координатах данный контур (линия $Z = 1$) является прямой линией для всех плотностей. Изначально эта прямолинейность рассматривалась лишь как частное свойство уравнения ВдВ, которое не применимо ко многим веществам. Позже появились новые экспериментальные данные, которые демонстрировали эту геометрическую форму и у веществ, не описываемых уравнением ВдВ [27]. Например, в настоящее время в последней версии базы данных

NIST [2] содержится около 150 веществ и лишь примерно у 10 из них эта линия не является прямой [28]. Кроме того, наличие универсальной геометрической формы у одной идеальной линии стимулировало поиск аналогичного подобия и у других идеальных линий. Уравнение ВдВ генерирует еще прямые линии для энтальпии и внутренней энергии, которые подтверждаются и для реальных веществ [23, 29]. Для некоторых других величин, таких как свободная энергия или химический потенциал, соответствующие им идеальные линии оказываются уже непрямыми, но их форма тоже описывается универсальными уравнениями [30]. Различные идеальные линии обладают целым рядом интересных свойств (см., например, [31, 32]). Далее рассматривается только линия $Z = 1$. И для нее приведем еще несколько необходимых для данного исследования фактов, полагая, что она обладает прямолинейной формой.

Для задания любой прямой линии достаточно двух параметров, например координат точек ее пересечения с осями координат. Для этих параметров уравнение линии $Z = 1$, если она прямая, запишется как

$$T/T_B + n/n_B = 1. \quad (1)$$

По уравнению ВдВ $T_B = a/b$, $n_B = 1/b$, где a , b – константы уравнения Ван-дер-Ваальса. Для других же систем определить эти параметры можно с помощью вириального разложения (ВР), которое является самым простым, теоретически строгим и работающим для любой однокомпонентной системы методом [1]. При малых плотностях в этом разложении по целым степеням плотности достаточно использовать лишь второй и третий вириальные коэффициенты (т.е. ограничить разложение квадратичным по плотности слагаемым), что позволяет выразить параметры T_B , n_B непосредственно через них [19, 24]. Тогда T_B оказывается ничем иным, как температурой Бойля, т.е. температурой, при которой обращается в ноль второй вириальный коэффициент. При больших плотностях требуется учет большего числа вириальных коэффициентов в ВР, что может делать его неприменимым, если эти коэффициенты неизвестны. Но линия $Z = 1$, получаемая в численных расчетах для модельных систем, в точности совпадает с линией, получаемой из ВР, ограниченного вторым и третьим коэффициентами (см., например, [33, 34]). Отметим, что эти коэффициенты (2-й и 3-й) также известны из измерений и для множества реальных веществ. Это позволяет сравнительно просто найти бойлевские параметры и использовать их для оценки положения КТ путем поиска соответствующих соотношений. Одно из таких со-

отношений, найденное в середине прошлого века, связывает фактор сжимаемости в критической точке и бойлевскую плотность:

$$Z_c = \frac{n_c}{n_B}, \quad (2)$$

где Z_c – фактор сжимаемости в критической точке, т.е. $P_c = (n_c)^2 k_B T_c / n_B$. Здесь и далее индекс c обозначает величины, относящиеся к КТ. Уравнение (2) известно как соотношение Тиммерманса [35, 36]. Его точность составляет ~10%. Еще одно, более точное соотношение, чья погрешность не превышает 5% (см. табл. 1 в [28]) практически для всех веществ из базы данных NIST [2], связывает уже собственно температуры и плотности:

$$\frac{n_c}{n_B} + \frac{T_c}{T_B} = S_1. \quad (3)$$

Значение $S_1 \approx 0.67$ для реальных веществ и двумерных модельных систем, хотя для 2D-систем оно может быть несколько ниже [34]. Помимо (2) и (3), линия $Z = 1$ обладает еще одним важным свойством.

Чтобы проиллюстрировать это свойство на рис. 1 представлена фазовая диаграмма C_4H_8O (тетрагидрофуран) с линией $Z = 1$. Экспериментальные данные для этого вещества были сравнительно недавно обработаны и по ним было построено так называемое референтное уравнение состояния [37], позволяющее воспроизводить различные свойства вещества с точностью, достигнутой в измерениях. Оно и использовалось для расчета данных, представленных на рис. 1.

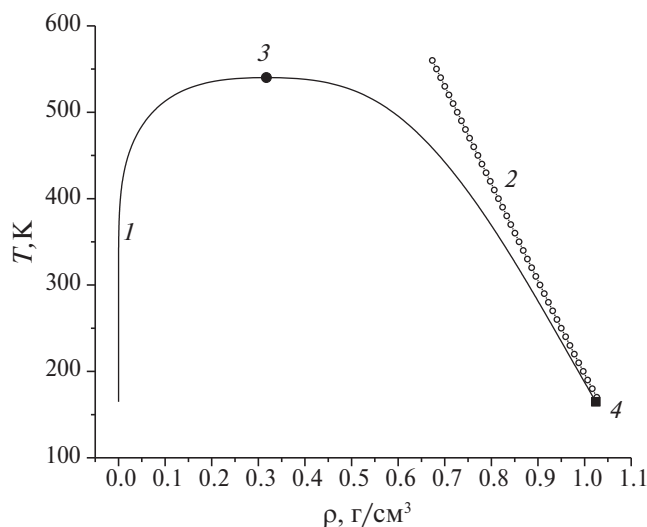


Рис. 1. Фазовая диаграмма C_4H_8O с линией $Z = 1$ по данным [37]: 1 – бинодаль жидкость–газ, 2 – линия $Z = 1$, 3 – критическая точка бинодали, 4 – тройная точка газ–жидкость–кристалл.

Аналогичные фазовые диаграммы получают и для многих других веществ [19, 27]. Контур $Z = 1$ действительно является прямой линией (отклонение от прямолинейной зависимости, посчитанное по методу наименьших квадратов не превышает 2%). Кроме того, визуально линия $Z = 1$ касается жидкой ветви бинодали в тройной точке, что можно считать проявлением еще одного свойства этой идеальной линии. Оно может быть доказано строго из точных термодинамических соотношений, как было показано в [35] и позже в [38]. Более точная его формулировка следующая: линия $Z = 1$, независимо от своей геометрической формы, является касательной к гипотетическому продолжению жидкой ветви бинодали за тройную точку при $T \rightarrow 0$. Таким образом, контур $Z = 1$ описывает асимптотическое поведение бинодали при низких температурах, причем даже для тех веществ и систем, для которых это уже не прямая линия. Данное асимптотическое свойство нарушается, когда становятся существенными квантовые эффекты, но для большинства веществ это происходит при очень низких температурах (порядка нескольких кельвинов). Поэтому для них прямолинейную зависимость (1) можно рассматривать как асимптотику жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$.

Помимо (1) известны и асимптотические зависимости бинодали в других предельных случаях. При $T \rightarrow T_c$ теория критических явлений [1] дает скейлинговую зависимость для разности плотностей, т.е. $(n_L - n_G) \sim \tau^\beta$, $\tau = 1 - T/T_c$. Здесь и далее индексы L и G относятся к величинам на жидкой и газовой ветвях бинодали, а $\beta = 0.326$ — универсальный критический индекс, чье значение одинаково практически для всех веществ и систем в трехмерном пространстве. Для газовой ветви бинодали из уравнения Клапейрона–Клаузиуса при $T \rightarrow 0$ следует зависимость $n_G(T) \sim \exp(-\text{const}/T)$ [1], где const соответствует некоторой теплоте парообразования. Эти асимптотики были использованы для построения общего интерполяционного уравнения для обеих ветвей бинодали [20]. Для этого также была привлечена процедура симметризации бинодали относительно ее диаметра на основе изоморфизма между решеточными и непрерывными системами, предложенного в [39]. Вид построенного уравнения:

$$n_{L,G} = \frac{n_{2D}}{2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right\}, \quad (4)$$

$$\tau = 1 - T/T_c,$$

$$n_{2D} = 2n_c + A\tau + B\tau^{2\beta},$$

$$A = \frac{n_B}{1-2\beta} \left[\frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left(1 - 2\frac{n_c}{n_B} \right) \right],$$

$$B = \frac{n_B}{1-2\beta} \left[1 - 2\frac{n_c}{n_B} - \frac{T_c}{T_B} \right].$$

Индекс $2D$ обозначает удвоенную плотность на диаметре бинодали, т.е. $n_{2D} = n_L + n_G$. Уравнение (4) содержит один подгоночный параметр $q = Q/(k_B T_c)$, где Q — это некоторая эффективная теплота испарения, которая как раз и возникает из-за приведенной выше асимптотики для газовой ветви бинодали, которая является следствием уравнения Клапейрона–Клаузиуса. В [20] уравнение (4) проверялось на веществах из [2] с известными критическими и бойлевскими параметрами, а так же положением бинодали. Параметр q при этом определялся из условия минимизации ошибки, даваемой уравнением (4), по отношению к точным данным. В результате оказалось, что (4) имеет погрешность не более 4%, а Q оказалась по значению очень близкой к величине теплоты испарения при $P = 1$ атм. Такая хорошая точность для веществ с известной бинодалью стимулировала разработку методики применения уравнения (4) для металлов и других веществ, для которых кривая насыщения неизвестна или известна лишь ее низкотемпературная часть (см. следующий раздел). Для таких веществ в (4) помимо q неизвестными параметрами являются еще два бойлевских параметра и координаты КТ. Об определении бойлевских параметров для индия сказано ниже. А из двух критических параметров один, например r_{0c} , можно исключить с помощью соотношения (3). Тогда T_c и q можно определить с помощью соответствующей процедуры минимизации, разработанной в [20].

Перед тем как перейти к описанию применения (4) для индия, заметим следующее. Любой металл изначально является многокомпонентной системой, что ведет к неоднозначности в определении фактора сжимаемости Z в самом общем случае [40], так как для многокомпонентной системы можно ввести несколько плотностей: свою для каждой компоненты. Кроме этого, важную роль в металлах всегда играют кулоновские компоненты — электроны и положительные ионы, взаимно компенсирующие заряд друг друга. Для кулоновских компонентов тоже существует аналог вириального разложения, но с нецелыми степенями плотности [41]. В результате, если рассмотреть предел низких плотностей, то для любой системы, содержащей эти кулоновские компоненты, уже не получится прямолинейного контура для линии $Z = 1$ [42]. Такая ситуация наблюдается для низкотемпера-

турной плазмы металлов при сравнительно низких плотностях [42], и в случае плазмы ртути она подтверждена экспериментально [43]. Но при повышении плотности и переходе в жидкий металл появляется возможность рассматривать металл как однокомпонентную систему, состоящую из некоторых модельных частиц, взаимодействующих с некоторым многочастичным потенциалом. Именно такой подход используется в упомянутом выше методе ЕАМ. Поэтому далее рассматривается контур $Z = 1$ именно в жидкой области и используется обычное определение фактора сжимаемости $Z = P/(nT) = m_a P/(\rho T)$, m_a — это масса частицы (или атома).

Прямолинейность линии $Z = 1$ при любых плотностях на всей плоскости n – T доказана строго лишь для случая уравнения Ван-дер-Ваальса. Также укажем, что при $n \rightarrow 0$ прямолинейная форма линии для любой однокомпонентной системы следует из вириального разложения, которое при этих условиях можно ограничить квадратичным по плотности слагаемым, см. [23, 24, 33]. При конечных же (ненулевых) плотностях для произвольной системы или вещества линейная форма контура $Z = 1$ пока никак не обоснована теоретически. Численные расчеты для модельных систем [33, 34] с заданными потенциалами взаимодействия показали, что форма линии $Z = 1$ связана с параметрами потенциала взаимодействия. Существуют области значений этих параметров, в которых при росте плотности линия $Z = 1$ перестает быть прямой, и другие области, в которых она таковой остается. Поэтому для каждой конкретной системы эту прямолинейность следует проверять отдельно, и, если она выполняется, тогда можно использовать соотношения (1)–(4).

ЛИНИЯ $Z = 1$ И БИНОДАЛЬ ИНДИЯ

Приведем основные параметры индия. Его плотность при нормальных условиях $\rho_0 = 7.31$ г/см³. Он обладает сравнительно низкой температурой плавления $T_m = 429.55$ К. Близкими по значениям T_m обладают и изучавшиеся ранее галлий и висмут [21, 22], но у индия не наблюдается «обратного» плавления при этих условиях, как у Ga и Bi. Плотность жидкого индия при T_m меньше плотности кристалла: 7.02 г/см³ и 7.16 г/см³ [44]. Температура кипения при одной атмосфере у индия 2345 К [45]. Приблизительно до этой температуры в области жидкости имеются многочисленные данные измерений, которые позволяют построить для жидкости достаточно точное уравнение состояния [46]. Также в этой области измерена и линия плавление–кристаллизация [47–49], но без данных о плотности жидкости на этой линии. Такое

обилие данных позволило построить ЕАМ для индия [50], который используется в настоящей работе для расчета положения линии $Z = 1$ в области жидкости.

Параметры моделирования были ранее подобраны для других металлов [20–22], и они подошли и для индия. Использовалось моделирование методом Монте-Карло в каноническом ансамбле [8]. Он позволяет рассчитать давление как функцию от температуры. Поэтому если зафиксировать температуру и менять плотность, то можно найти точку, в которой достигается равенство $Z = 1$. Для настоящих расчетов использовались $N = 1000$ – 2000 частиц, случайно размещенных в кубической ячейке с длиной ребра $L = (N/n)^{1/3}$ ($n = \rho/m_a$). Первые 300 конфигураций Монте-Карло использовались для достижения равновесия в системе, а следующие 700 конфигураций — для осреднения. Одна конфигурация состоит из смещения всех N частиц. Радиус обрезания парной части ЕАМ брался как максимально возможный, т.е. $L/2$. При расстояниях, больших $L/2$, использовалось стандартное условие равенства парной корреляционной функции единице [8].

В [50] область применимости потенциала ограничивалась $T \leq T_{up} = 3000$ К. Расчеты проводились вплоть до $T = 4000$ К, но при $T > T_{up}$ начинали наблюдаться отклонения линии $Z = 1$ от прямолинейной зависимости (рис. 2). В диапазоне $T_m \leq T \leq T_{up}$ метод наименьших квадратов показал, что точки, рассчитанные с этим ЕАМ, отклоняются от прямолинейной зависимости не более чем на 1%, аналогично случаю висмута [22]. Это позволило экстраполировать такую линейную зависимость к осям координат (пунктирная линия на рис. 2) и найти значения бойлевских параметров: $T_B = 12961$ К и $\rho_B = 7.2$ г/см³. Заметим, что $\rho_B \approx \rho_0$, как и для многих других веществ и не только металлов [19, 24].

Для применения уравнения (4) далее нужно определиться с низкотемпературными данными, по которым проводится минимизация. Это прежде всего давление насыщенных паров $P_{sat}(T)$, измеренное для многих металлов, включая индий, до температуры кипения, т.е. при $P \leq 1$ атм, $T \leq 2345$ К [45]. Используя уравнение состояния одноатомного идеального газа, справедливое при этих условиях, из $P(T)$ можно легко пересчитать плотность на газовой ветви бинодали как $\rho_G(T) = P_{sat}(T)m_a/(k_B T)$. В качестве же $\rho_L(T)$ использовались референтные данные [51] по объемному расширению жидкого индия, полученные при $P \sim 1$ атм и в диапазоне температур $T_m \leq T \leq 1100$ К. В силу малой сжимаемости любой жидкости, включая и металлы, такие дан-

ные вполне могут рассматриваться как лежащие на жидкой ветви бинодали [3]. Они представлены на рис. 2 символами 5.

Далее применялось уравнение (4) и вычислялись плотности на газовой и жидкой ветвях бинодали при $T \leq 1100$ К. Для этого варьировались значения q и T_c в (4) и находились оптимальные значения этих параметров, для которых разница между рассчитанными и измеренными плотностями была наименьшей. Формулы для такой минимизации приведены в [20]. Критическая плотность определялась далее из соотношения (3). Таким образом, определены все необходимые параметры, т.е. бойлевские, критические и q . Это позволяет построить по уравнению (4) бинодаль во всем диапазоне температур. Результаты представлены на рис. 2, где бинодаль показана в диапазоне от тройной точки (практически совпадающей с точкой плавления при $T_m = 429.55$ К) до критической. Параметр $q = 4.96$ и, соответственно, $Q = 227.78$ кДж/моль, а справочная теплота парообразования при $P = 1$ атм $Q = 231.8$ кДж/моль [45]. Критическое давление оценивалось по соотношению Тиммерманса (2). Координаты КТ, полученные в этой работе, вместе с оценками других авторов представлены в табл. 1.

Оценки [53] и [17] представляют собой наибольшие и наименьшие значения по всем трем координатам КТ табл. 1. При этом фактор сжимаемости в [53] тоже наибольший и соответствует скорее ртути, чем остальным металлам. В то же время Z_c , по оценкам, находится приблизительно на одном уровне значений, более близких щелочным металлам [7], где $Z_c \sim 0.2$. В целом же оценка координат критической точки близка к ранее полученным из [18, 52]. Отметим также, что зависимость $P_{\text{sat}}(T)$ из [45], хорошо описывается соотношением

$$P_{\text{sat}}(T) = \exp(23.98998 - 28253.13116/T), \quad (5)$$

[P] = Па, [T] = К до $T = 2345$ К. Если экстраполировать ее к полученной $T_c = 5528$ К, то это даст $P_c = 1.581$ кбар, что с учетом общего разброса значений P_c в табл. 1 неплохо согласуется с оценкой в данной работе. Поэтому зависимость для $P_{\text{sat}}(T)$ можно использовать для оценки давления насыщения и при $T > 2345$ К.

На рис. 2 представлены также линии плавления и кристаллизации по данным измерений [47, 48]. В обеих работах, как уже говорилось выше, приводятся давление, температура и плотность кристаллической фазы, но нет плотности жидкой фазы. Причем не удалось обнаружить эту величину и в любых других опубликованных исследованиях, за исключением, конечно, точки плавления при $T_m = 429.55$ К. Поэтому здесь рассчита-

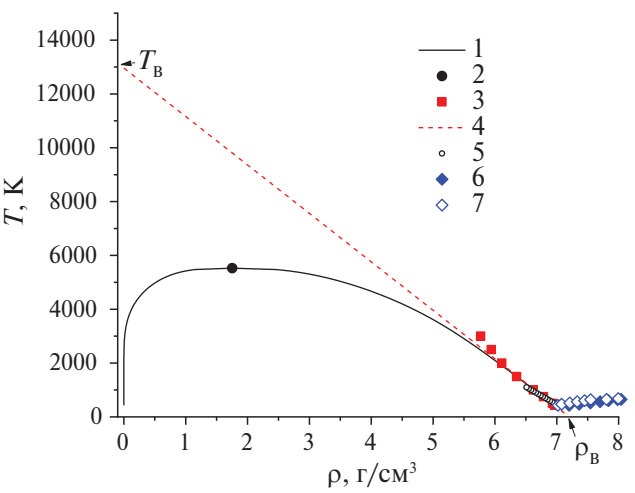


Рис. 2. Фазовая диаграмма индия: 1 – бинодаль, рассчитанная по (4); 2 – критическая точка; 3 – линия $Z = 1$, рассчитанная в данной работе с потенциалом [50]; 4 – линейная подгонка по точкам предыдущей линии для определения ρ_B и T_B ; 5 – плотность жидкого индия при $P \sim 1$ атм по данным измерений [51]; 6 – плотность твердой фазы на линии плавления по данным измерений [48, 49]; 7 – плотность жидкой фазы на линии плавления, рассчитанная в настоящей работе.

Таблица 1. Оценки координат критической точки индия по данным разных авторов

T_c , К	ρ_c , г/см ³	P_c , кБар	Z_c	Источник
4377	0.33	0.301	0.28	[17]
6420	1.84	2.430	0.28	[18]
4520	2.00			[52]
7000	2.088	4.00	0.39	[53]
5528	1.753	1.708	0.24	Данная работа

Таблица 2. Линия плавления–кристаллизации индия и данные измерений P , T , ρ_{cryst} [47] при $T \leq 639.5$ К и [48] при $T > 639.5$ К

T , К	P , ГПа	ρ_{cryst} , г/см ³	ρ_{liq} , г/см ³
429.55	0.0001	7.160	7.050
470.4	1.0	7.363	7.078
519.9	2.0	7.544	7.210
564.6	3.0	7.700	7.329
604.8	4.0	7.836	7.449
639.5	5.0	7.983	7.548
650.0	7.15	8.040	7.804
680.0	9.09	8.140	7.994
740.0	11.08	8.320	8.174
750.0	11.81	8.360	8.236

Примечание. ρ_{liq} – расчет (cryst – кристалл, liq – жидкость).

на плотность жидкости с помощью того же ЕАМ [50], т.е. по измеренным P и T . При $T = T_m$ этот потенциал дает величину 7.05 г/см^3 , хорошо согласующуюся с экспериментальным значением 7.02 г/см^3 . Остальные же точки представлены на рис. 2 в виде символов 7. В табл. 2 приведены данные измерений [47, 48] и настоящих расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе соотношений подобия для линии единичного фактора сжимаемости ($Z = 1$) построена бинодаль жидкость–газ для индия. Для этого использовалось ранее разработанное интерполяционное уравнение, которое учитывает асимптотическое поведение бинодали, задаваемое теорией скэйлинга, уравнением Клапейрона–Клаузиуса и законами подобия, связанными с линией $Z = 1$. Параметры линии определялись путем численного моделирования методом погруженного атома. Координаты критической точки тоже были оценены и оказались близки к одной из ранее существовавших оценок, как и значение Z_c . Кроме того, с тем же потенциалом были рассчитаны и плотности жидкости на линии кристаллизации в зависимости от температуры, данные по которой ранее отсутствовали в литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. Lindstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg, MD: NIST, 2004. <http://webbook.nist.gov>.
3. Gathers R.G. Dynamic Methods for Investigating Thermophysical Properties of Matter at Very High Temperatures and Pressures // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. № 4. P. 341.
4. Кикоин И.К., Сенченков П. Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000 с и давлений 200–500 атмосфер // ФММ. 1967. Т. 24. Вып. 5. С. 843.
5. Jüingst J., Knuth B., Hensel F. Observation of Singular Diameter in the Coexistence Curve of Metals // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 20. P. 2160.
6. Кожевников В.Ф. Уравнение состояния и скорость звука в цезии при температурах до 2200 К и давлениях до 60 МПа // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 2. С. 541.
7. Hensel F., Hohl G.F., Schaumlöffel D., Pilgrim W.C. Empirical Regularities in the Behavior of the Critical Constants of Fluid Alkali Metals // Z. Phys. Chem. 2000. V. 214. № 6. P. 823.
8. Frenkel D., Smit B. Understanding of Molecular Simulation: from Algorithms to Applications. N.Y.: Acad. Press, 2002.
9. Белащенко Д.К. Имеет ли модель погруженного атома предсказательную силу? // УФН. 2020. Т. 190. № 12. С. 1233.
10. Zhukhovitskii D.I., Zhakhovskii V.V. Thermodynamics and the Structure of Clusters in the Dense au Vapor from Molecular Dynamics Simulation // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. 224705.
11. Mattsson A.E., Schultz P.A., Desjarlais M.P., Mattsson T.R., Leung K. Designing Meaningful Density Functional Theory Calculations in Materials Science – A Primer // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2005. V. 13. № 1. R1.
12. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-functional Theory // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 22. P. 2471.
13. Marx D., Hutter J. *Ab initio* Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009.
14. Miljacic L., Demers S., Hong Q.-J., van de Walle A. Equation of State of Solid, Liquid and Gaseous Tantalum from First Principles // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 133.
15. Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. Consistent Interpretation of Experimental Data for Expanded Liquid Tungsten near the Liquid-gas Coexistence Curve // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 2. 024205.
16. McGonigal P.J., Kirshenbaum A.D., Grosse A.V. The Liquid Temperature Range, Density, and Critical Constants of Magnesium // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 4. P. 737.
17. Gates D.S., Thodos G. The Critical Constants of the Elements // AIChE J. 1960. V. 6. № 1. P. 50.
18. Фортков В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. Оценка параметров критических точек // ТВТ. 1975. Т. 13. № 6. С. 984.
19. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. Correspondence between the Critical and the Zeno-line Parameters for Classical and Quantum Liquids // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 11. P. 3521.
20. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 35. P. 11825.
21. Apfelbaum E.M. The Zeno Line and Binodal for Ga // J. Mol. Liq. 2018. V. 263. P. 237.
22. Анфельбаум Е.М. Расчет бинодали висмута на основе законов подобия для линии единичного фактора сжимаемости // ТВТ. 2021. Т. 59. № 26. С. 507.
23. Недоступ В.И. Асимптотические свойства идеальных кривых на термодинамической поверхности // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
24. Ben-Amotz D., Herschbach D.R. Correlation of Zeno ($Z = 1$) Line for Supercritical Fluids with Vapor-liquid Rectilinear Diameters // Isr. J. Chem. 1990. V. 30. P. 59.
25. Urschel M., Stephan S. Determining Brown's Characteristic Curves Using Molecular Simulation // J. Chem. Theory Comp. 2023. V. 19. № 5. P. 1537.

26. *Batchinski A.* Abhandlungen uber zustandsgleichung. Abh. i: der orthometrische Zustand // Ann. der Phys. 1906. Bd. 19. S. 307.
27. *Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I.* Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon. Berlin: Hemispere, 1988.
28. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Systematization of the Critical Parameters of Substances Due to Their Connection with Heat of Evaporation and Boyle Temperature // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. № 1. P. 8.
29. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Regarding the Universality of Some Consequences of the van der Waals Equation in the Supercritical Domain // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 25. P. 7750.
30. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Similarity Laws for the Lines of Ideal Free Energy and Chemical Potential in Supercritical Fluids // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 37. P. 8802.
31. *Недоступ В.И.* Идеальные кривые: термодинамика, геометрия, использование. Одесса: Изд. центр, 2021.
32. *Deiters U.K., Neumaier A.* Computer Simulation of the Characteristic Curves of Pure Fluids // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 8. P. 2720.
33. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Confirmation of the Critical Point-Zeno-line Similarity Set from the Numerical Modeling Data for Different Interatomic Potentials // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 214111.
34. *Apfelbaum E.M.* The Ideal Lines on the Phase Diagrams of Liquids in 2D Space // J. Mol. Liq. 2021. V. 334. P. 116088.
35. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
36. *Timmemans J.* Physical-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1950.
37. *Fiedler F., Karog J., Lemmon E.W., Thol M.* Fundamental Equation of State for Fluid Tetrahydrofuran // Int. J. Thermophys. 2023. V. 44. P. 153.
38. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* Triangle of Liquid-gas States // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 16. P. 8474.
39. *Kulinskii V.L.* Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-line and the Rectilinear Diameter // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 8. P. 2852.
40. *Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
41. *Röpke G., Dornheim T., Vorberger J., Blaschke D., Mahato B.* Virial Coefficients of the Uniform Electron Gas from Path-integral Monte Carlo Simulations // Phys. Rev. E. 2024. V. 109. № 2. 025202.
42. *Апфельбаум Е.М.* Линия единичного фактора сжимаемости в низкотемпературной плазме металлов // Физика плазмы. 2023. Т. 49. С. 789.
43. *Фокин Л.Р., Попов В.Н.* Общая функция единичного фактора сжимаемости для жидкой и газобразной ртути // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 520.
44. *Стишов С.М.* Плавление при высоких давлениях // УФН. 1968. Т. 96. № 3. С. 467.
45. *Физические величины.* Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1990.
46. *Li H., Sun Y., Li M.* Equation of State of Liquid Indium under High Pressure // AIP Adv. 2015. V. 5. 097163.
47. *Kraut E.A., Kennedy G.C.* New Melting Law at High Pressures // Phys. Rev. 1966. V. 151. № 2. P. 668.
48. *Errandonea D.* The Melting Curve of Ten Metals up to 12 GPa and 1600 K // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. 033517.
49. *Ayrinhac S., Gauthier M., Morand M. et al.* Determination of Indium Melting Curve at High Pressure by Picosecond Acoustics // Phys. Rev. Mater. 2022. V. 6. 063403.
50. *Белащенко Д.К.* Молекулярно-динамическое моделирование жидкого индия // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
51. *Assael M.J., Armyra I.J., Brillo J., Stankus S.V., Wu J., Wakeham W.A.* Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium and Zinc // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. № 3. 033101.
52. *Мартынюк М.М.* Оценка критической точки металлов на основе обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 1. С. 19.
53. *Pottlacher G., Neger N., Jager H.* Determination of Thermophysical Properties of Indium in the Range 2300–7000 K by a Submicrosecond Pulse-heating Method // High Temp.—High Press. 1991. V. 23. P. 43.