

На правах рукописи

КИСЕЛЕВ Анатолий Иванович

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2010

Работа выполнена в лаборатории физико-химии дисперсных систем Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Научный руководитель – Заслуженный деятель науки Российской Федерации,
доктор химических наук, профессор
Кононенко Владимир Иванович.

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук, профессор
Горбунов В.А.,
доктор физико-математических наук
Полухин В.А.

Ведущая организация – Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН.

Защита состоится 16 февраля 2010 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.13 при ГОУ ВПО "Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого президента России Б.Н. Ельцина" в аудитории I главного учебного корпуса по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Центральной библиотеки ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ".

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ГОУ ВПО "Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого президента России Б.Н. Ельцина", ученому секретарю университета.

Автореферат разослан "14" января 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.285.13
профессор, кандидат физико-математических наук

В.И. Рогович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и объект исследования.

Изучение особенностей межчастичного взаимодействия металлических расплавов является одним из актуальных направлений развития физической химии. Такое рассмотрение является логически неизбежным звеном в цепочке представлений о состоянии вещества "идеальный газ – идеальный кристалл – аморфное вещество или жидкость".

Для физической химии характерен переход от изучения вида и характеристик связи между частицами рассматриваемой системы к исследованию свойств конкретного состояния вещества. Отметим, что основные успехи при описании структурных и фазовых состояний, физико-химических свойств металлических расплавов наметились при совмещении подходов микроскопической электронной теории и таких методов физической химии, как статистическая физика и термодинамика. В частности, подходы теории простой жидкости, разработанные в рамках статистической физики для систем с ионной и Ван-дер-Ваальсовской химической связью, с успехом применяются для описания свойств металлических расплавов. При этом используются потенциалы межйонного взаимодействия, полученного в рамках теории псевдопотенциала и теории многих тел.

При большой сложности проведения высокотемпературных экспериментов для металлических систем, когда в ряде случаев очень трудно, а иногда и невозможно, получить достоверные данные, все большее значение приобретает численное исследование физико-химических свойств неупорядоченных веществ. В последнее время, благодаря развитию подходов математического моделирования, которые иногда называют вычислительной физикой [1], наметилась тенденция сближения практического материаловедения и микроскопических подходов физической химии.

В качестве ключевого момента для объективности результатов расчета физико-химических свойств неупорядоченных сред мы выделяем процессы описания динамики поведения их частиц. Это подразумевает понимание особенностей коррелированного движения частиц в системе многих тел. При этом движение частиц в конденсированных средах часто имеют кооперативный характер и определяются динамикой согласованного движения большого числа структурных единиц.

Здесь мы исходим из предположения, что одна из основных концепций теории многих тел, а именно представление об элементарных возбуждениях (квазичастицах) может быть распространено на описание свойств неупорядоченных систем. В работе [2] на основе методов гидродинамики доказано, что всякое малое колебание ионов в жидкости распадается на элементарные возбуждения, описываемые уравнениями для гармонического осциллятора (фонона). Для электронной подсистемы металла наличие элементарных возбуждений (плазмонов) определяется коллективным характером колебаний плотности электронов при экранировании зарядов [3, 4] и связано с дальнедействием кулоновских взаимодействий. При учете коррелированного движения электронов, взаимодействие между зарядами в металле будет короткодействующим.

Отметим, что именно коррелированное движение электронов в процессе диэлектрического экранирования заряда определяет основные характерные черты потенциала межоионного взаимодействия. Результаты исследования динамических свойств электронов проводимости при экранировании, осуществленные в подходе теории многих тел, приведены в работах [3-7]. Эти исследования проведены для систем с высокой плотностью электронов, при которой потенциальная часть энергии электронного газа существенно меньше кинетической. В теории многих тел, при получении конечных результатов, широко используются условия для сходимости бесконечных рядов с малым параметром, роль которого выполняет отношение потенциальной энергии к кинетической. Для систем с плотностью электронов характерной для реальных металлов величины потенциальной и кинетической энергии сравнимы между собой. До настоящего времени корреляционные эффекты в реальных металлах учитываются в предположении, что результаты, полученные для высоких плотностей электронов, можно распространить и на область плотности электронов реальных металлов [8]. Вопрос о влиянии на эти результаты того факта, что отношение величины потенциальной энергии к кинетической порядка единицы и не обеспечивает сходимости суммы членов бесконечного ряда к конечному значению, не решен до сих пор.

Актуальность настоящей работы заключается в том, что оценка потенциала межоионного взаимодействия осуществляется на основе предложенного автором полуэмпирического подхода. Этот путь позволяет преодолеть недостатки теории многих тел в описании динамических свойств системы электронов проводимости для плотности электронов характерной для реальных металлов. Здесь последовательно рассчитыва-

ются такие характеристики металлических расплавов, как *параметр коррелированного движения электронов проводимости – потенциал межионного взаимодействия – структура расплава – динамические свойства расплава*. Основной **целью** настоящей работы является вычисление и исследование реалистичности потенциала межионного взаимодействия металлических систем. При этом решаются **задачи**:

- отработки предложенной автором самосогласованной методологии определения параметров, дающих возможность описания характеристик межионного взаимодействия и структуры металлических расплавов, что позволяет осуществлять расчет широкого круга физико-химических свойств расплавов;
- оценки реалистичности полученных потенциалов межионного взаимодействия, при распространении подходов теории фононов, записанной в методе функции Грина и использованной в качестве *тест-системы*, на расчет динамических свойств подсистемы ионов, как системы связанных осцилляторов в аперодической структуре;
- проверки точности *тест-системы* из сопоставления результатов расчета динамических свойств системы ионов, полученных на основе теории фононов, с результатами подхода коллективных возбуждений фононного типа со статистикой, совпадающей с приближениями модели А. Эйнштейна.

Исследование фундаментальных основ создания новых материалов на базе жидкометаллического состояния вызвано потребностями практики. В Федеральной целевой программе "Национальная технологическая база" на 2007-2011 годы, утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации № 54 от 29 января 2007 г., определены конкретные направления перехода к инновационному пути развития нашей страны. Эта программа разработана для удовлетворения потребностей отечественной наукоемкой промышленности в базовых технологиях, обеспечивающих новые функциональные качества и конкурентоспособность производимой продукции. Для выполнения целей настоящей Программы в рамках базового направления "Технологии новых материалов" предусматривается разработка следующих проектов:

- технологии металлов и сплавов, сварки и наплавки;
- технологии аморфных, квазикристаллических материалов, функционально-градиентных покрытий и перспективных функциональных материалов;

- технологии полимерно-, керамо- и металломатричных композитов и технологии создания на их основе высокопрочных конструкционных материалов.

Создание технологий для получения этих конструкционных материалов должно осуществляться на основе новейших достижений металлургии и металловедения. При этом в процессах создания новых материалов металлы чаще всего находятся в жидкой фазе. Контроль, оптимизация и управляемость металлургических процессов требуют знания физико-химических свойств металлических расплавов.

Объектом исследования являются расплавы редкоземельных металлов (РЗМ), поскольку они составляют наибольшую совокупность элементов, для которых электронное строение атомов и физико-химические свойства последовательно и практически непрерывно изменяются с ростом атомного номера в подгруппах легких и тяжелых РЗМ. Это способствует выявлению количественной связи характеристик электронных свойств металлов с их атомной структурой и физико-химическими свойствами, что является одной из актуальных проблем физической химии. Большое внимание уделяется объяснению причин наблюдаемого существенного различия в свойствах подгрупп легких и тяжелых РЗМ.

Научная новизна:

1. Предложено определять характеристики коррелированного движения электронов проводимости металла в рамках полуэмпирического подхода, что позволяет избежать существующей в настоящий момент неопределенности, связанной с распространением на область плотностей электронов, характерных для реальных металлов, результатов теории многих тел, полученных для больших плотностей электронов.
2. Предложено ввести в функцию учета обменно-корреляционных эффектов, которая определяет динамику электронов проводимости в процессе диэлектрического экранирования и, как результат, вид потенциала межйонного взаимодействия, вариационный параметр устанавливаемый в рамках полуэмпирического подхода с использованием экспериментальных данных по поверхностному натяжению. Такая методика позволяет учитывать важные свойства взаимной поляризации электронов, локализованных на орбиталях оболочек ионов, и электронов проводимости, что не выполняется в существующих вариантах функции учета обмена-

корреляции, в которых параметры определяются исключительно из свойств подсистемы электронов проводимости.

3. Предложена методика расчета корреляционной составляющей внутренней энергии металлов, основанная на базе теории квантовых жидкостей Л.Д. Ландау и модернизированной модели Д. Хартри. Внутренняя энергия РЗМ содержащая корреляционную энергию, рассчитанную на основе полученных полуэмпирических вариационных параметров обменно-корреляционного взаимодействия, ближе к данным эксперимента, чем внутренняя энергия с корреляционной энергией подхода Нозьера-Пайнса, разработанного в теории многих тел для систем с высокой плотностью электронов.
4. Впервые из спектров фононов аперидической структуры, полученных в теории фононов с использованием метода функции Грина, произведена комплексная оценка термодинамических и динамических свойств расплавов РЗМ. Относительное отличие данных эксперимента по энтропии, скорости звука и сжимаемости от результатов расчета для большинства РЗМ не превышающих 10% показывает, что полученные в настоящей работе модельные потенциалы межионного взаимодействия достаточно реалистично описывают межионное взаимодействие в РЗМ.
5. Предложен подход коллективных возбуждений, в котором оценка характеристик коллективных возбуждений фононного типа со статистикой модели А. Эйнштейна осуществляется на основе данных о структуре расплавов. Р. Пайерлс [9] показал, что для реальных систем вблизи температуры плавления модель коллективных колебаний А. Эйнштейна лучше описывает температурную зависимость теплоемкости, чем более поздний подход П. Дебая. Сравнение результатов расчета термодинамических и динамических свойств расплавов РЗМ, полученных в данном подходе, с результатами теории фононов для неупорядоченных систем показывает, что они для большинства РЗМ отличаются не более чем на 10%. При этом величины теплоемкости, рассчитанные в обоих подходах, отличаются не более чем на 1% для всех РЗМ. Это подтверждает вывод о реалистичности, полученных автором модельных потенциалов межионного взаимодействия РЗМ. В то же самое время подход коллективных возбуждений предоставляет возможность исследования более широкого круга динамических свойств неупорядоченных систем, чем стандартная теория фононов.

6. Предложена методика описания взаимосвязи динамики электронной и ионной подсистем металлов, при сопоставлении электронных и ионных поляризационных процессов [10] на основе подхода коллективных возбуждений, и произведен расчет характеристик электрон-фононного взаимодействия. Отличие относительных величин эффективной массы электронов, описывающей электрон-фононное взаимодействие, для подгрупп легких и тяжелых РЗМ совпадает с относительным изменением большинства физико-химических свойств этих подгрупп.

Практическая ценность работы:

1. Результаты расчета термодинамических и динамических свойств расплавов редкоземельных металлов с модельными параметрами, полученными в настоящей работе, близки к данным эксперимента. Это предопределило успешность использования модельных параметров чистых металлов, установленных в рамках предложенной здесь методологии, при оценке свойств бинарных сплавов [11-15].
2. Модельные потенциалы межионного взаимодействия редкоземельных металлов позволили достаточно хорошо описать спектры фононов и могут считаться наилучшими на данный момент. Они могут послужить базисом для продолжения исследований влияния многочастичных эффектов на свойства этих металлов.
3. Рассчитанные величины скорости звука и сжимаемости могут быть применены при анализе характера их изменения в ряду редкоземельных металлов, так как для этих металлов опубликованных экспериментальных данных по динамическим свойствам пока немного.
4. Приведенные в настоящей работе характеристики электрон-фононного взаимодействия могут послужить отправной точкой при исследовании причин существенного отличия свойств подгрупп легких и тяжелых редкоземельных металлов.

На защиту выносятся:

1. Самосогласованная методика получения параметров для расчета модельных потенциалов межионного взаимодействия металлических расплавов.
2. Методика и результаты расчета корреляционной энергии в подсистеме электронов проводимости редкоземельных металлов.
3. Обоснование факта присутствия в неупорядоченных системах коллективных возбуждений фононного типа и предложенной методики оценки характеристик коллективных возбуждений на основе данных о структуре расплавов.

4. Результаты описания спектров фононов в аperiodических структурах и расчета термодинамических и динамических свойств расплавов РЗМ.
5. Тенденция относительного изменения характеристик электрон-фононного взаимодействия, совпадает с характером относительного изменения физико-химических свойств для подгрупп легких и тяжелых РЗМ.

Выполнение работы. Работа выполнена в лаборатории физико-химии дисперсных систем Института химии твердого тела УрО РАН и является частью научной деятельности по теме лаборатории: "Свойства конденсированных систем на основе элементов II – V групп Периодической системы: межчастичные взаимодействия, масштабные эффекты и новые материалы". Её выполнение было поддержано грантом Российского фонда фундаментальных исследований: № 99-03-32710-а "Свойства РЗМ в сплавах с элементами I-III групп в жидком, твердом и дисперсном состояниях".

Постановка задачи и подготовка программ, с помощью которых осуществлялись расчеты приведенных здесь результатов, осуществлялось лично диссертантом. Диссертант предложил вид функции учета обменно-корреляционных эффектов в реальных металлах. Он разработал процедуру расчета корреляционной энергии на основе теории квантовых жидкостей Л.Д. Ландау и модели Д. Хартри. Диссертант выполнил анализ существующих представлений подхода коллективных возбуждений и предложил новый подход, который позволил вполне удовлетворительно рассчитывать термодинамические и динамические свойства металлических расплавов. Им также был предложен новый метод расчета характеристик электрон-фононного взаимодействия.

Апробация работы. Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих конференциях и совещаниях: VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 1986; X Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург, 2001; Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы", Екатеринбург, 2004; VII Российском семинаре "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов", Курган, 2004; Шестом семинаре СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение", Екатеринбург, 2006.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 2 монографии, 4 статьи в журналах, входящих в список ВАК для соискателей степени кандидата физико-

математических наук, 20 статей в рецензируемых журналах и нерецензируемых сборниках и трудах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, библиографии и 6 приложений. Она изложена на 161 страницах, содержит 16 таблиц и 28 рисунков. Список литературы включает 128 наименований.

Содержание работы.

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулирована её цель и задачи, отражены научная новизна и практическая ценность результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и описана структура диссертации.

Первая глава посвящена обзору теоретических подходов, использованных при описании и исследовании характеристик потенциала межзонного взаимодействия.

В **первом разделе** показано, что из всех электронных теорий металла только в теории псевдопотенциала используется представление о потенциале межзонного взаимодействия. Он состоит из двух составляющих: кулоновского взаимодействия ионов и косвенного взаимодействия, определяемого коллективными свойствами динамики электронов проводимости при диэлектрическом экранировании заряда.

Динамические характеристики электронного газа анализируются для нескольких интервалов значений плотности электронов, которые характеризуются с помощью безразмерного параметра Вигнера r_s , численно равного расстоянию между электронами в единицах радиуса Бора. На данный момент успешно описаны свойства электронного газа в двух областях (см. рис. 1). Первая – это *область высоких плотностей*, где параметр r_s изменяется от 0 до 1. В этой области кинетическая энергия электронов много больше их потенциальной энергии, так что последняя играет роль относительно слабого возмущения. Вторая область – это *область малых плотностей электронов*, где параметр r_s изменяется в пределе от 10 и выше. В ней потенциальная энергия уже настолько превосходит кинетическую, что система перестает быть пространственно однородной, и точки, в которых плотность электронного газа имеет максимумы, образуют ОЦК решетку.

Для *промежуточной области плотности электронов*, характерной для реальных металлов, обычно исходят из предположения [8], что характеристики межэлектронного взаимодействия при передаче малых импульсов записанные для области высокой

плотности электронов справедливы даже для реальных плотностей электронов в металлах. Обоснования такого распространения не получено до сих пор.

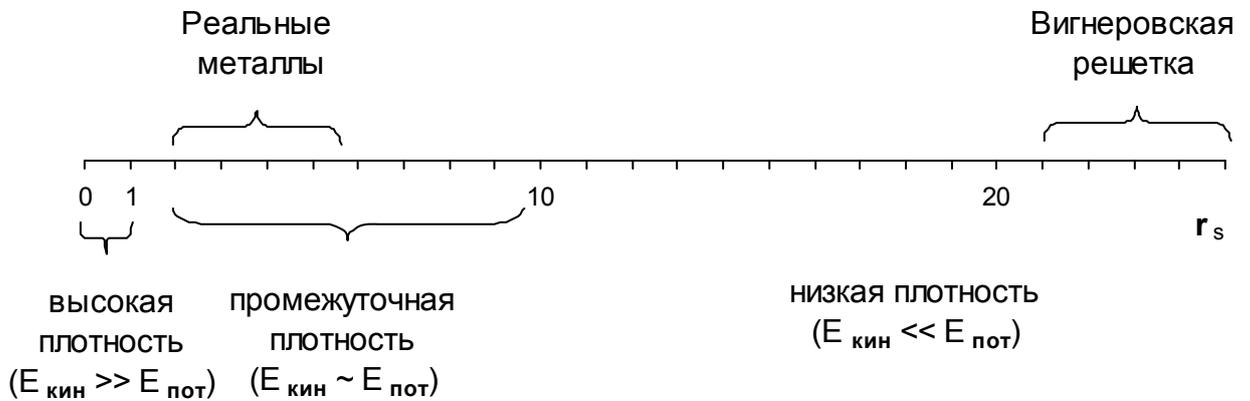


Рисунок 1. Классификация электронного газа в металле по плотности.

Характеристики коррелированного движения электронов в процессах диэлектрического экранирования в последнее время описываются с помощью функции учета обменно-корреляционных эффектов. Эта функция постулируется в виде одно- или двух-параметрической аналитической функции, параметры которой подбираются в модели "желе" из свойств газа электронов проводимости. Широко используются функции учета обменно-корреляционных эффектов, записанные на основе предположения С. Хаббарда [16] о том, что при больших импульсах передачи для электронов с антипараллельными спинами вклад от диаграммы обменного рассеяния стремится в половину сократить вклад от прямого рассеяния.

Отметим тот факт, что именно использование и вид функции учета обменно-корреляционных эффектов определяет характеристики потенциала межйонного взаимодействия, в том числе положение минимума, которое близко к экспериментальным данным по распределению ионов в металлах.

Во **втором разделе** этой главы показано, каким образом результаты канонического преобразования теории многих тел для коллективных колебаний ионов, при учете граничных условий М. Борна и Т. фон Кармана, используются при оценке спектра фононов в металлических расплавах. При исследовании динамических свойств металлов с помощью теории фононов мы вынуждены рассматривать понятие нормальной моды коллективных колебаний ионов, при существовании подсистемы нелокали-

зованных электронов проводимости, которые вместе с ионами постоянно участвуют в процессах переноса энергии. Эту проблему решает использование концепции межоионного взаимодействия, определенной в теории псевдопотенциала, в которой псевдопотенциал представляется в виде суммы сферически-симметричных локальных модельных потенциалов центрированных в месте расположения ионных остовов. При этом в потенциальной энергии появляются структурнозависящие составляющие. Разложив эти вклады в ряд по смещениям атомов от положения равновесия до квадратных членов включительно, обычно находят спектр фононов в металлах [17].

Диссертант использует методику расчета спектра фононов, развитую применительно к аморфным телам и жидкостям в работе [18]. В ней в иерархической цепочке уравнений для фононных функций Грина было взято среднее по конфигурациям и произведено расщепление цепочки в низшем порядке. В этой методике информация о потенциале межоионного взаимодействия используется в виде первой и второй производной, а специфика ближнего порядка в жидкости учитывается путем введения функции радиального распределения. Результаты расчета динамических свойств металлических расплавов, полученные в рамках теории фононов, при сравнении их с данными эксперимента, дают наиболее полную и объективную информацию о реалистичности потенциалов межоионного взаимодействия.

Р. Пайерлс показал [9], что для реальных систем вблизи температуры плавления модель коллективных колебаний А. Эйнштейна лучше описывает температурную зависимость теплоемкости, чем более поздний подход П. Дебая. При рассмотрении системы эйнштейновских фононов плюс взаимодействие между ними, Р. Маттук [19] в рамках метода функции Грина доказал, что свойства этой системы совпадают со свойствами системы обычных фононов. Это доказательство, приведенное во второй части раздела 1.2, открывает возможность исследования динамические свойства металлических расплавов в рамках модели А. Эйнштейна и сопоставления этих результатов с данными расчета теории фононов. При подобном сравнении могут быть углублены исследования реалистичности потенциалов межоионного взаимодействия с помощью методов оценки динамических свойств металлов.

В второй главе излагаются методологические основы определения модельных параметров редкоземельных металлов. Приводятся также результаты расчета характеристик потенциалов межоионного взаимодействия (ПМВ) редкоземельных металлов.

В ней показано, что особенности электронной структуры редкоземельных металлов позволяют с успехом распространить на расчет их свойств методологию теории псевдопотенциала. Результаты работы С.Л. Грувермана [20] показали, что достаточно широкий круг свойств редкоземельных металлов с успехом описывается с помощью модельного потенциала Н. Ашкрофта [21]. В настоящей работе задача отыскания параметров МП Ашкрофта редкоземельных металлов решается с помощью метода подгонки по электросопротивлению, т.е. с учетом структурных характеристик жидких РЗМ и свойств рассеяния электронов в них.

При описании потенциалов межзонного взаимодействия для случая плотности электронов проводимости характерной для реальных металлов, мы предложили определять свойства обменно-корреляционного взаимодействия электронов в рамках полуэмпирического подхода с использованием экспериментальных данных по поверхностному натяжению. Для реализации методологии полуэмпирического подхода, нами предложено ввести в функцию учета обменно-корреляционных эффектов, которая определяет динамику электронов проводимости в процессе диэлектрического экранирования и, как результат, вид потенциала межзонного взаимодействия, вариационный параметр обменно-корреляционного взаимодействия A_v .

При этом вид функции учета обменно-корреляционных эффектов, основанной на предположении С. Хаббарда [16], определяется в виде:

$$f(q) = \frac{A_v q^2}{q^2 + J(q, k_F)}, \quad (1)$$

где функция экранирования $J(q, k_F)$ представлена в виде

$$J(q, k_F) = \lambda^2 \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right) \right]. \quad (2)$$

При расчете параметра экранирования λ использовалось выражение, полученное Дж. Займаном [22] из функции Грина для электронного газа металла

$$\lambda^2 = 4\pi N(E_F), \quad (3)$$

где $N(E_F)$ - плотность состояний при энергии Ферми.

Описание структуры расплавов РЗМ производится с помощью структурных характеристик модельной жидкости твердых сфер, которые определяются в рамках термодинамической теории возмущений (в вариационном подходе Мансури-Кэнфилда) из полученного вида модельных потенциалов межионного взаимодействия.

В дальнейшем приводится схема, предложенной нами, самосогласованной процедуры определения модельных параметров (коэффициентов упаковки модельной жидкости твердых сфер и параметров модельного потенциала Ашкрофта и обменно-корреляционного взаимодействия).

Центральным пунктом задачи установления модельных параметров является учет взаимодействия между частицами. Как всякая задача физической химии, в которой на основе атомных представлений пытаются найти макроскопические свойства металлических расплавов, эта задача сталкивается с двумя этапами усреднения: квантовомеханическим и кванвостатистическим. На первом этапе находят энергетический спектр системы и соответствующие ему волновые функции стационарных состояний. Этой информации обычно достаточно для численной оценки свойств кристаллических материалов. На втором этапе, что характерно для неупорядоченных систем – при рассмотрении установленных стационарных состояний определяется статистическое среднее для реальной макроскопической системы. В соответствии с таким разбиением на этапы усреднения и видом межчастичного взаимодействия, в табл. 1 мы указываем подходы, используемые в самосогласованной процедуре определения модельных параметров.

Таблица 1.

**Подходы, использованные при определении модельных параметров
расплавов редкоземельных металлов**

Взаимодействие	Усреднение		Метод определения модельных параметров
	Квантовомеханическое	Кванвостатистическое	
Ион-ионное	Теория псевдопотенциала	Теория простой жидкости	Метод Мансури-Кэнфилда
Электрон-электронное	Подход "вариационного параметра"	Подход - полуэмпирический	Подгонка по поверхностному натяжению
Ион-электронное	Метод модельного потенциала	Учет свойств рассеяния электронов	Подгонка по электро-сопротивлению

В диссертации приводятся исходные данные для самосогласованной процедуры и сами величины модельных параметров расплавов редкоземельных металлов. Из рис. 2 видно, что величина вариационного параметра A_V для большинства редкоземельных металлов ненамного превышает значение 0,5, постулированное С. Хаббардом [16]. Выделяются значения вариационного параметра металлов, отнесенных к d-переходным (La и Lu) и к двухвалентным (Eu и Yb). Диссертант предполагает, что для этих металлов процессы поляризации электронов проводимости существенным образом зависят от поляризации электронов внутренних оболочек ионов. Эта зависимость непосредственно учитывается из-за полуэмпирического характера определения модельных параметров.

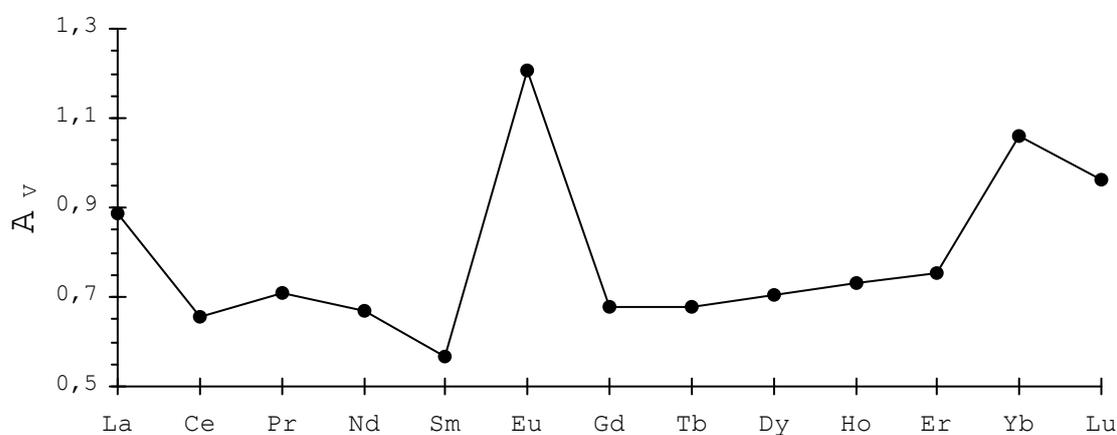


Рисунок 2. Параметр обменно-корреляционного взаимодействия в ряду РЗМ.

Общий вид расчетных потенциалов межйонного взаимодействия $\varphi(R)$ редкоземельных металлов сходен с ПМВ церия (рис. 3). На этом рисунке также схематично указано расположение характеристик ПМВ: глубины φ_{\min} и положения R_{\min} первого минимума. На рис. 4 приведена полученная в рамках подхода вариационного параметра (ВП) зависимость изменения положения первого минимума ПМВ в ряду редкоземельных металлов, а на рис. 5 изменение глубины φ_{\min} первого минимума.

Наблюдается достаточно равномерное изменение характеристик $\varphi(R)$ для подгрупп легких (Ce, Pr, Nd) и тяжелых (Gd – Er) РЗМ. Из рис. 4 и 5 видно, что характеристики ПМВ тех металлов, которые отличались повышенными значениями вариационного параметра A_V , так же выделяются.

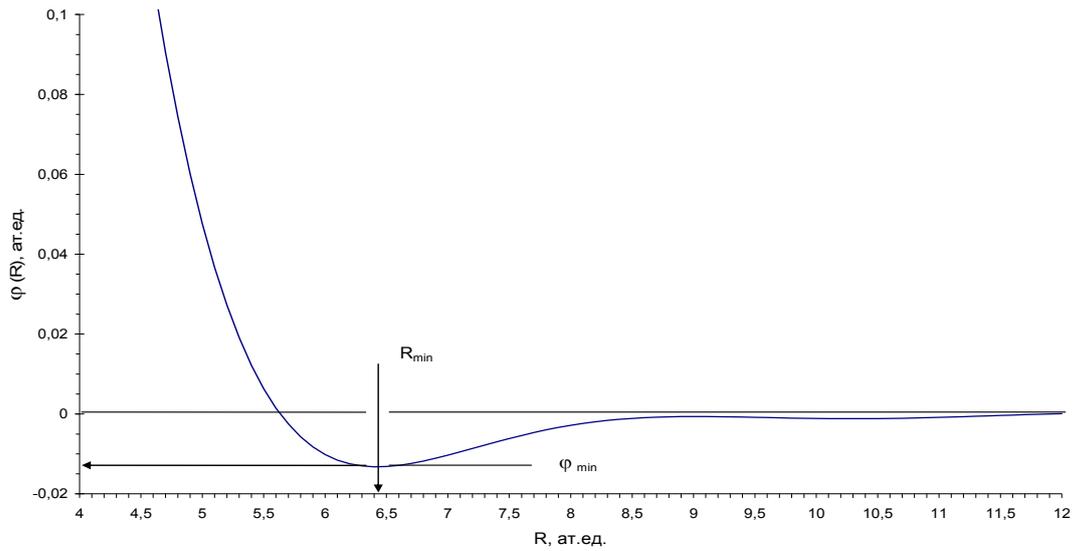


Рисунок 3. Потенциал межоионного взаимодействия $\varphi(R)$ церия.

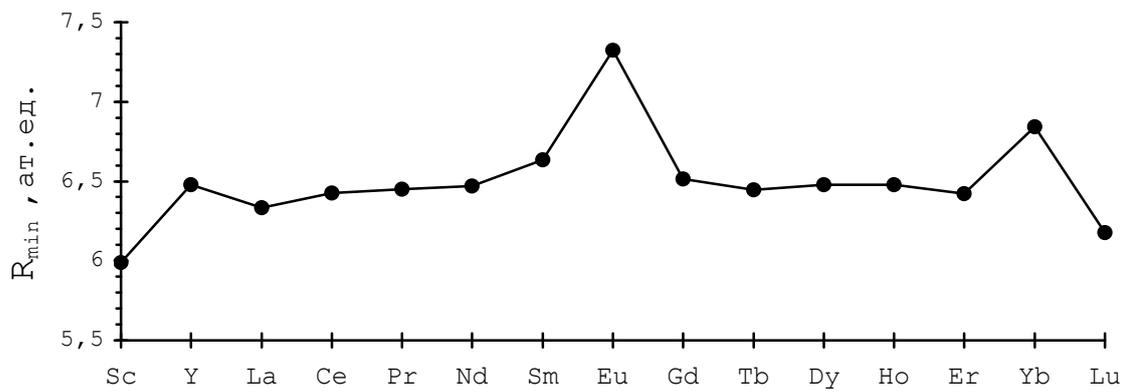


Рисунок 4. Положение первого минимума $\varphi(R)$ расплавов РЗМ.

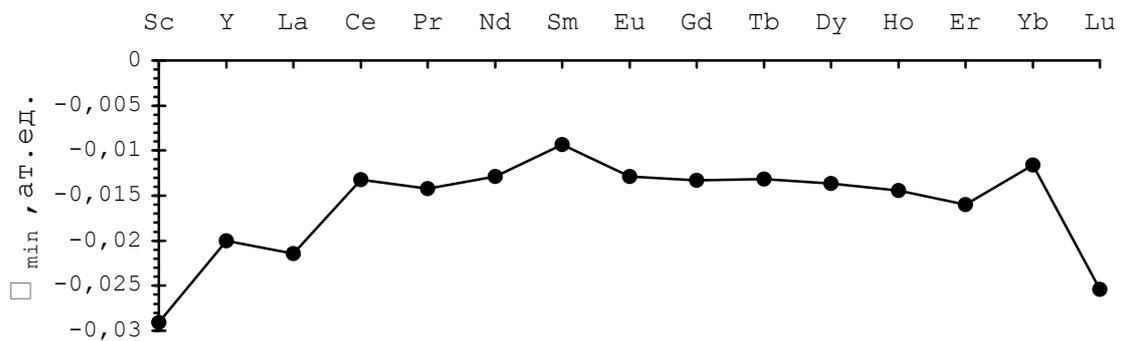


Рисунок 5. Глубина первого минимума $\varphi(R)$ расплавов РЗМ.

В настоящей работе предложена методика расчета корреляционной составляющей внутренней энергии металлов, основанная на базе теории квантовых жидкостей Л.Д. Ландау и модернизированной модели Д. Хартри.

Результаты использования, предложенной в настоящей диссертации, методики расчета корреляционной энергии сравнивались (рис. 6) с результатами уравнения Нозьера-Пайнса [23]. Видно, что выражение Нозьера-Пайнса приводят к заниженным в несколько раз значениям корреляционной энергии.

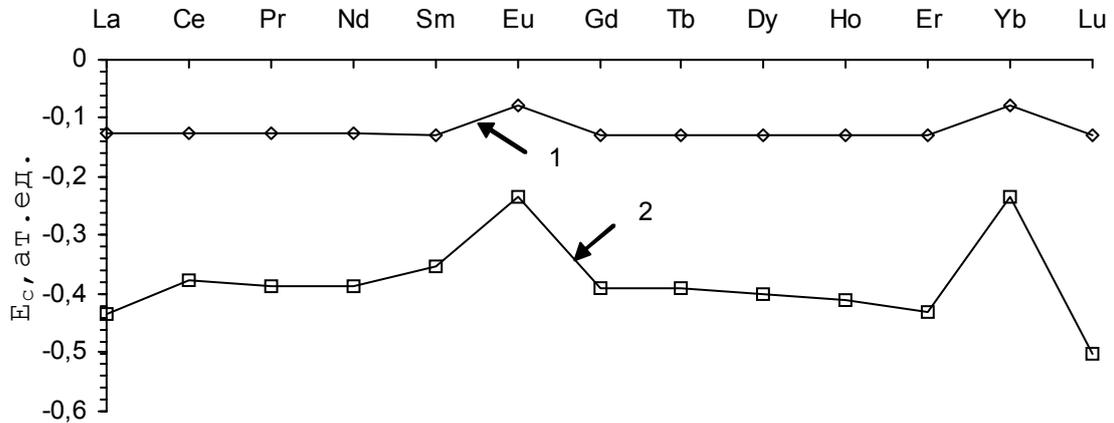


Рисунок 6. Корреляционная энергия РЗМ, полученная:

1 – в приближениях Нозьера-Пайнса, 2 – в настоящей работе.

Внутренняя энергия РЗМ (рис. 7) содержащая корреляционную энергию, рассчитанную на основе полученных здесь полуэмпирических вариационных параметров обменно-корреляционного взаимодействия, ближе к данным эксперимента, чем внутренняя энергия с корреляционной энергией подхода Нозьера-Пайнса, разработанного в теории многих тел.

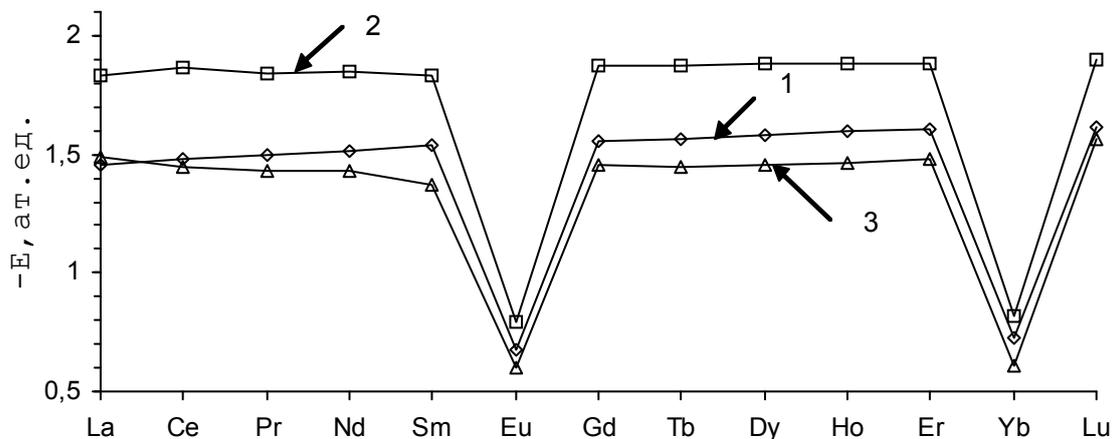


Рисунок 7. Величины внутренней энергии РЗМ: 1 – экспериментальные,

2 – рассчитанные с корреляционной энергией подхода Нозьера-Пайнса

и 3 – полученные в настоящей работе.

В **третьей главе** приводятся результаты оценки термодинамических и динамических свойств расплавов РЗМ, полученные из данных расчета характеристик коллективных колебаний ионов.

Вид спектров фононов расплавов РЗМ качественно близок к спектру фононов расплава церия (рис. 8).

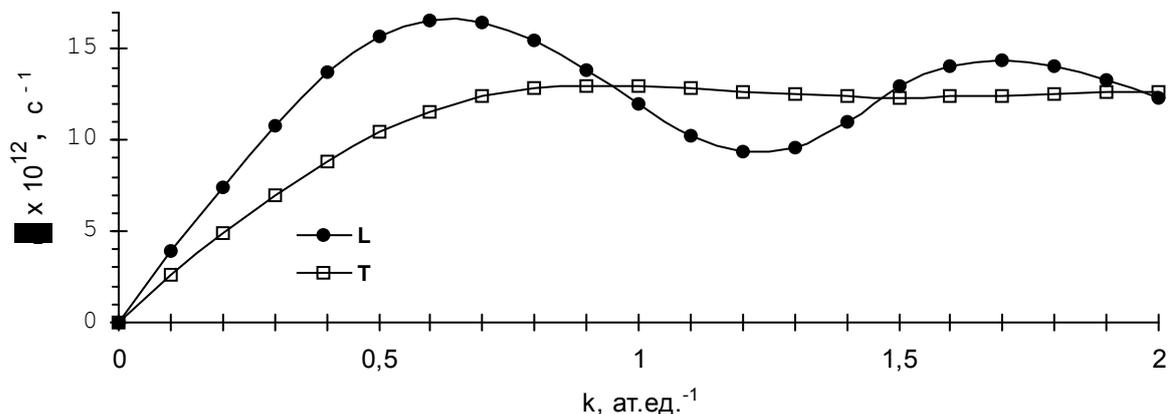


Рисунок 8. Спектр продольных (L) и поперечных (T) фононов жидкого церия.

Данные по спектрам фононов используются для оценки термодинамических и динамических свойств расплавов редкоземельных металлов.

Спектр фононов при малых значениях волнового числа k имеет близкую к линейной зависимость. При аппроксимации спектра частоты фононов в область длинных волн (при $k \rightarrow 0$), мы приходим к описанию распространения упругих волн в сплошной среде. И предел производной частоты фонона по волновому числу для $k \rightarrow 0$ определяется как скорость звука $C_{L(T)}$, т.е.

$$C_{L(T)} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\partial \omega_{L(T)}}{\partial k} . \quad (4)$$

Значения C_L для продольной, а C_T для поперечной составляющих скорости звука.

Усреднение по скоростям акустических колебаний в различных направлениях проводилось в модели изотропного континуума с помощью соотношения

$$\frac{1}{\bar{C}^3} = \frac{1}{3} \sum_{\lambda} \frac{1}{C_{\lambda}^3} . \quad (5)$$

где индекс λ (= L или T) обозначает суммирование по ветвям фононного спектра.

В табл. 2 приводятся результаты сравнения полученных в настоящей работе значений \bar{C} и скоростей звука C_w , оценка которых производилась в рамках подхода обобщенной гидродинамики с помощью данных об экспериментальных структурных факторах [24]. Относительное отличие рассчитывались из соотношения $\Delta C/C = \left(\bar{C} - C_w \right) / \bar{C}$. Для большого числа РЗМ это отличие порядка десяти процентов. Экспериментальные значения скорости звука [25] на данный момент получены только для четырех РЗМ и отличаются от результатов расчета в обоих подходах не более чем на 33%.

Таблица 2.

Среднее значение скорости звука \bar{C} , скорости звука C_w , полученные

в подходе обобщенной гидродинамики и их относительное отличие $\Delta C/C$

РЗМ	\bar{C}	C_w	$\Delta C/C$, %	РЗМ	\bar{C}	C_w	$\Delta C/C$, %
	м/сек				м/сек		
La	2317	2080	10.2	Tb	2104	2120	- 0.8
Ce	2200	1910	13.2	Dy	2174	2130	2.0
Pr	2368	1800	24.0	Ho	2196	2560	- 16.6
Nd	2254	2200	2.4	Er	2212	2450	- 10.8
Sm	2396	-	-	Yb	1615	1920	- 18.9
Eu	1835	1860	- 1.4	Lu	2001	2380	- 18.9
Gd	2357	2240	5.0				

Свойства сжимаемости расплавов РЗМ определяются из соотношения продольной и поперечной составляющих скорости звука. Продольная составляющая скорости звука связана с коэффициентом адиабатической сжимаемости соотношением $K_S = 1/\rho C_L^2$. Здесь ρ – плотность расплава. Для изотропной системы уравнение для коэффициента изотермической сжимаемости имеет вид

$$K_T = 1/\rho \left(C_L^2 - \frac{4}{3} C_T^2 \right). \quad (6)$$

В табл. 3 значения K_T сравниваются со значениями сжимаемости K_T^W , рассчитанными в работе [24] из величин C_W (см. табл. 2) с помощью соотношения $K_T^W = 1/\rho C_W^2$. Относительное отличие этих параметров, полученное на основе соотношения $\Delta K_T / K_T = (K_T^{ВП} - K_T^W) / K_T^{ВП}$, изменяется для некоторых РЗМ в гораздо большем пределе, чем для скорости звука (см. табл. 2).

Таблица 3.

Коэффициенты адиабатической K_S и изотермической K_T сжимаемости рассчитанные, с использованием потенциалов межионного взаимодействия настоящей работы, и в рамках метода обобщенной гидродинамики K_T^W , и их относительные отклонения $\Delta K_T / K_T$

РЗМ	K_S	K_T	K_T^W	$\Delta K_T / K_T$, %	РЗМ	K_S	K_T	K_T^W	$\Delta K_T / K_T$, %
	$10^{11} \text{ м}^2 / \text{Н}$					$10^{11} \text{ м}^2 / \text{Н}$			
La	1.561	3.472	4.29	- 23.6	Tb	1.289	2.591	3.40	- 31.2
Ce	1.524	3.259	4.64	- 42.4	Dy	1.143	2.259	2.97	- 31.5
Pr	1.297	2.699	5.23	- 93.8	Ho	1.080	2.110	1.92	9.0
Nd	1.158	2.059	3.41	- 65.6	Er	1.025	1.991	2.28	- 14.5
Sm	0.975	1.773	-	-	Yb	2.708	5.661	4.48	20.9
Eu	2.767	5.838	6.46	- 10.6	Lu	1.406	3.653	1.88	48.5
Gd	1.023	1.977	3.07	- 55.3					

В работе [26] получены соотношения связывающие величины теплоемкости и сжимаемости и показано, что параметр Грюнайзена можно представить в виде $\gamma = C_P / C_V = K_T / K_S$. Значения этого параметра, как отношение изотермической и адиабатической сжимаемости, приведены в табл. 4. При расчете термодинамических

свойств расплавов РЗМ из данных по спектрам фононов используется уравнение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = k \sum_{B_{k,\lambda}} \left\{ \left(\beta \hbar \omega_{k,\lambda} \right)^2 \exp \left(\beta \hbar \omega_{k,\lambda} \right) \left[\exp \left(\beta \hbar \omega_{k,\lambda} \right) - 1 \right]^{-2} \right\}, \quad (7)$$

где индекс λ (= T или L) обозначает суммирование по различным ветвям фононного спектра. Полученные значения C_V приведены в табл. 4. Величины теплоемкости при

постоянном давлении рассчитывались из соотношения $C_P = \gamma C_V$ с параметрами Грюнайзена, полученными из расчетных величин сжимаемости (табл. 3). Отметим тот факт, что на эксперименте измеряется теплоемкость C_P , а не C_V .

Таблица 4.

Параметры Грюнайзена, расчетные значения теплоемкости и результаты сравнения их с экспериментом

РЗМ	C_V , Дж/моль/К	γ	C_P , Дж/моль/К	$C_P^{\text{эксп}}$, Дж/моль/К	$\Delta C_P / C_P$, %
La	24.921	2.225	55.449	34.34	38.1
Ce	24.911	2.138	53.260	37.58	29.4
Pr	24.921	2.080	51.827	38.41	25.9
Nd	24.917	1.778	44.302	44.56	- 1.0
Sm	24.914	1.818	45.234	46.97	- 3.8
Eu	24.927	2.109	52.571	40.90	22.2
Gd	24.923	1.932	48.151	37.16	22.8
Tb	24.925	2.011	50.124	46.47	7.3
Dy	24.925	1.976	49.252	49.88	- 1.3
Ho	24.926	1.953	48.680	43.90	9.8
Er	24.925	1.941	48.379	43.23	10.6
Yb	24.931	2.090	52.106	36.75	29.5
Lu	24.928	2.599	64.788	47.89	26.1

Относительное отклонение расчетных и экспериментальных [27] значений C_p меньше, чем относительное отклонение для изотермических сжимаемостей настоящей работы и работы [25] (табл. 3) для Pr, Nd, Gd, Tb, Dy и Lu. Отсюда можно сделать вывод, что результаты оценки динамических свойств ионной подсистемы РЗМ, полученные из расчета спектра фононов, лучше описывают тенденцию изменения этих свойств в ряду РЗМ, чем результаты подхода обобщенной гидродинамики.

Основное внимание уделяется так же анализу взаимосвязи характеристик потенциалов межионного взаимодействия и вида спектра фононов:

- из общего вида спектра фононов делается вывод о реалистичности полученных здесь потенциалов межионного взаимодействия, поскольку положение минимумов спектра близко к положению максимумов экспериментальных структурных факторов, которые для идеального кристалла соответствуют наименьшему вектору обратной решетки, при котором фононная частота точно обращается в нуль;
- близость значений энтропии - экспериментальных и расчетных, полученных в приближениях П. Дебая, показывает, что, с имеющимися потенциалами межионного взаимодействия, мы правильно описываем ход спектра фононов до первого максимума;
- расчет динамических свойств – скорости звука и сжимаемости – и их близость с имеющимися данными эксперимента доказывает, что мы получили правильную зависимость спектра фононов в длинноволновом пределе. При этом численные значения сжимаемости позволяют делать выводы о жесткости полученных потенциалов межионного взаимодействия. Результаты расчета сжимаемости показывают, что для подгруппы тяжелых редкоземельных металлов потенциал межионного взаимодействия более жесткий, чем для подгруппы легких редкоземельных металлов.

Диссертант выделяет процессы исследования динамических свойств металлических расплавов в рамках теории фононов, как непосредственные и наиболее информативные процессы позволяющие тестировать характерные черты, полученных потенциалов межионного взаимодействия. Результаты этого раздела показывают, что характеристики модельных потенциалов межионного взаимодействия РЗМ вполне удовле-

творительно описывают механизм межчастичного взаимодействия в реальных металлах.

Во **втором разделе** третьей главы описаны методики оценки термодинамических и динамических свойств металлических расплавов в рамках, предложенного в настоящей работе, подхода коллективных возбуждений. При его формулировке мы исходим из предположения, что в конденсированных системах могут присутствовать вполне определенные элементарные возбуждения, связывающие область резкого возрастания структурного фактора k_0 с резонансным значением частоты фонона ω_0 . Статистика таких квазичастиц совпадает с приближениями модели Эйнштейна, т.е. их можно назвать фононами Эйнштейна. Частота такого единичного коллективного возбуждения определялись из второго нормировочного соотношения для функции $S(k, \omega)$

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} \omega^2 S(k, \omega) = k_B T k^2 / M \quad (8)$$

Тогда частота коллективных возбуждений будет определяться выражением вид

$$\omega_0^2(k_0) = \frac{2\pi k_B T k_0^2}{M S(k_0)} \quad (9)$$

При использовании модели Эйнштейна, уравнение для теплоемкости при постоянном объеме (7) можно переписать в виде

$$C_V / k_B = 3 \left(\theta_E / T \right)^2 \exp\left(\theta_E / T \right) \left[\exp\left(\theta_E / T \right) - 1 \right]^{-2}, \quad (10)$$

где $\theta_E = \hbar \omega_0 / k_B$ - температура Эйнштейна.

Р. Пайерлс [9] показал, что для реальных систем вблизи температуры плавления модель коллективных колебаний А. Эйнштейна лучше описывает температурную зависимость теплоемкости, чем более поздний подход П. Дебая. Температуры Эйнштейна и величины теплоемкости при постоянном объеме, полученные в подходе коллективных возбуждений, приведены в табл. 5. Сравнение величин теплоемкости C_V рассчитанных из спектра фононов (см. табл. 4) и в подходе коллективных возбуждений показывает, что из всех РЗМ наибольшее их отличие равно 1% наблюдается для лантана. Такое небольшое отличие в значениях теплоемкости отражает справедливость основных приближений положенных в основу методологии обоих подходов.

**Температуры Эйнштейна и теплоемкости при постоянном объеме,
полученные в подходе коллективных возбуждений**

РЗМ	θ_E, K	$C_v,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	РЗМ	θ_E, K	$C_v,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	РЗМ	θ_E, K	$C_v,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
La	450	24.650	Eu	314	24.775	Er	443	24.815
Ce	392	24.665	Gd	435	24.787	Yb	344	24.738
Pr	419	24.695	Tb	443	24.791	Lu	468	24.821
Nd	422	24.724	Dy	440	24.801			
Sm	388	24.773	Ho	440	24.812			

При исследовании процесса распространения звука в неупорядоченной системе с использованием подхода коллективных возбуждений, скорость звука в первом приближении определялась как групповая скорость распространения продольных колебаний в одномерной цепочке ионов, расположенных с периодом близким к диаметру твердых сфер. Рассчитанные при этом скорости звука можно сравнить со скоростями звука, полученными в рамках обобщенной гидродинамики [24]. Из рис. 9 видно, что скорости звука этих подходов достаточно близки.

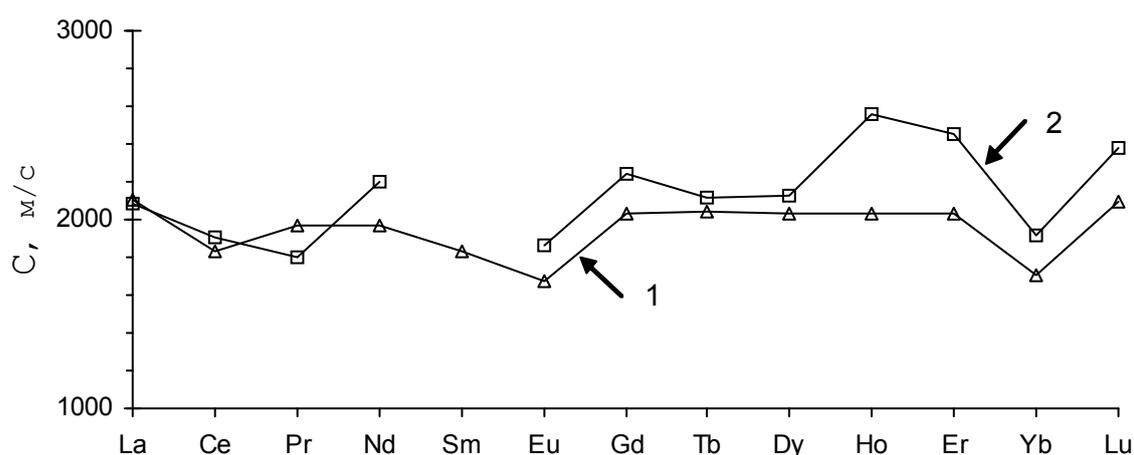


Рисунок. 9. Скорости звука в расплавах редкоземельных металлов: установленные 1 – в подходе коллективных возбуждений, 2 – в рамках обобщенной гидродинамики.

Из сравнения закономерностей изменения расчетных скоростей звука в ряду редкоземельных металлов (рис. 10), полученных из спектра фононов и в походе коллективных возбуждений, с их экспериментальными значениями [25] можно сделать вывод о близости результатов теоретических подходов. И о том, что результаты оценки динамических свойств подхода коллективных возбуждений подтверждают вывод о реалистичности полученных в настоящей работе потенциалов межионного взаимодействия.

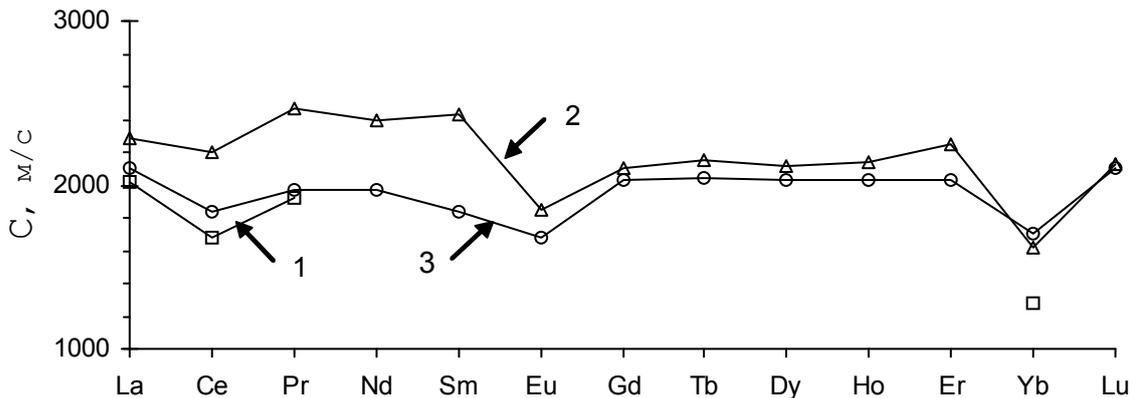


Рис. 10. Скорости звука в расплавах редкоземельных металлов: 1 – эксперимент и полученные: 2 – из спектра фононов, 3 – в подходе коллективных возбуждений.

В настоящей главе также исследуется взаимосвязь динамических свойств электронной и ионной подсистем редкоземельных металлов, при описании характеристик электрон-фононного взаимодействия.

При рассмотрении многих физико-химических свойств редкоземельных металлов отмечается тот факт, что эти свойства существенно отличаются для подгрупп легких и тяжелых редкоземельных металлов. В частности, температуры плавления для тяжелых редкоземельных металлов практически в два раза выше, чем для легких.

Для выяснения причин такого отличия в свойствах для подгрупп редкоземельных металлов, в третьей главе в рамках подхода коллективных возмущений автор записал выражение для расчета эффективной массы электронов, описывающей характеристики электрон-фононного взаимодействия. Из рис. 11 видно, что эти эффективные массы электронов (в единицах массы свободных электронов) для подгрупп легких и тяжелых редкоземельных металлов отличаются практически в два раза.

Отсюда можно сделать вывод, что для объяснения тенденции изменения физико-химических свойств в ряду РЗМ возникает необходимость учета влияния эффективной массы электронов, учитывающей электрон-фононное взаимодействие, на поляризацию электронов проводимости и вид потенциала межионного взаимодействия, но это выходит за рамки настоящей работы.

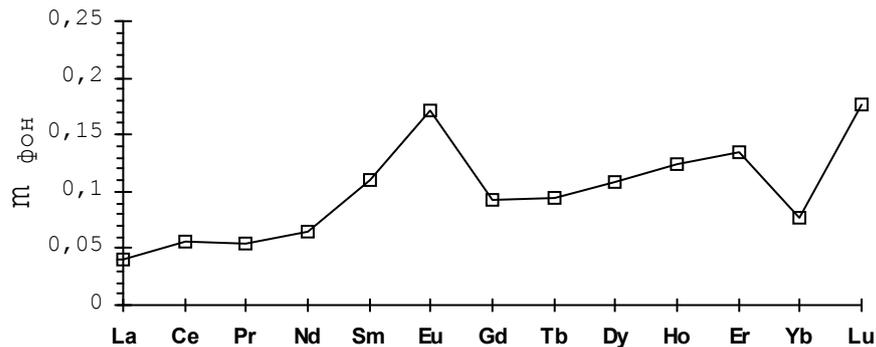


Рисунок 11. Эффективная масса электронов в РЗМ, отражающая характеристики электрон-фононного взаимодействия.

В **заклучении** приводятся результаты, полученные в диссертационной работе, и сделаны выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. В диссертации предложен новый вид функции учета обменно-корреляционных эффектов с вариационным параметром, который определяется в рамках полупирической методики. Этот прием позволяет преодолевать затруднения теории многих тел, связанные с расходимостями в функции Грина при описании свойств коррелированного движения электронов в процессах диэлектрического экранирования заряда в системах электронов с плотностью характерной для реальных металлов.
2. На базе теории квантовых жидкостей Л.Д. Ландау предложена методика расчета корреляционной составляющей внутренней энергии электронной подсистемы металлов. Её оценка с помощью полученных здесь вариационных параметров обменно-корреляционного взаимодействия позволила получить величины

полной внутренней энергии РЗМ в лучшем соответствии с экспериментальными данными, чем в существовавших до сих пор подходах.

3. Получены модельные потенциалы межионного взаимодействия редкоземельных металлов. Это осуществлено на основе результатов описания динамических свойств электронной подсистемы РЗМ.
4. Проведена оценка реалистичности полученных модельных потенциалов межионного взаимодействия, при использовании представлений теории многих тел о квазичастицах при расчете динамических свойств ионной подсистемы расплавов РЗМ. В качестве тест-системы предложено использовать результаты сравнения экспериментальных данных с расчетными характеристиками термодинамических (энтропии и теплоемкости) и динамических (скорости звука и сжимаемости) свойств, полученные из спектров фононов, рассчитанных на базе теории фононов и метода функции Грина. Показано, что полученные характеристики модельных потенциалов межионного взаимодействия РЗМ вполне удовлетворительно описывают механизм межионного взаимодействия в реальных металлах. Отличие данных эксперимента по энтропии, теплоемкости, скорости звука и сжимаемости от результатов расчета настоящей работы для большинства РЗМ не превышает 30%.
5. Доказан факт существования в металлических расплавах коллективных возбуждений фононного типа со статистикой модели А. Эйнштейна и отработана методика оценки их характеристик. Представление о коллективных возбуждениях применено при расчете термодинамических и динамических свойств расплавов РЗМ. Отличие в результатах по скорости звука и сжимаемости, которые рассчитывались в подходах коллективных возбуждений и обобщенной гидродинамики, для большинства РЗМ не превышает 20%. Данные расчета теплоемкости, осуществленного в подходах теории фононов и коллективных возбуждений, отличаются не более чем на 1%. Это гарантирует объективность выводов о реалистичности полученных в настоящей работе модельных потенциалов межионного взаимодействия редкоземельных металлов.
6. Предложена методика количественной оценки взаимосвязи динамических свойств электронной и ионной подсистем металлов при электрон-фононном взаимодействии. Рассчитаны эффективные массы электронов, описывающих

электрон-фононное взаимодействие, которые для подгруппы тяжелых РЗМ в два раза больше, чем для подгруппы легких. Предполагается, что именно это отличие в эффективной массе электронов определяет относительное отличие физико-химических свойств для подгрупп легких и тяжелых РЗМ.

Основное содержание диссертации представлено в следующих публикациях:

в монографиях - Киселев А.И., Кононенко В.И. Теплофизические свойства расплавов редкоземельных металлов: численные оценки. - Екатеринбург: УрО РАН, 2003. - 365 с. и Киселев А.И., Кононенко В.И. Межчастичные взаимодействия в расплавах редкоземельных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 532 с.

в статьях, входящих в список ВАК для соискателей степени кандидата физико-математических наук, -

1. Киселев А.И., Кононенко В.И. Расчет структуры и термодинамических свойств жидких редкоземельных металлов // Теплофизика высоких температур, 1985. т. XXIII. № 2. с. 300-304.
2. Киселев А.И., Кононенко В.И. Температурные зависимости термодинамических свойств жидких редкоземельных металлов // Теплофизика высоких температур, 1985. т. XXIII. № 5. с. 1025-1027.
3. Кононенко В.И., Киселев А.И., Латош И.Н. Расчет кинетических характеристик жидких редкоземельных металлов // Металлофизика, 1986. т. 8. № 2. с. 20-23.
4. Локализованные состояния в расплавах легких редкоземельных металлов // Теплофизика высоких температур, 2004. Т. 42. № 5. с. 709-713.

в статьях в рецензируемых журналах и нерецензируемых сборниках и трудах конференций -

1. Груверман С.Л., Сухман А.Л., Киселев А.И. Использование модельных псевдопотенциалов для описания свойств РЗМ // Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 1. Теория жидких и аморфных металлов. Свердловск: 1983. с. 220-221.
2. Киселев А.И., Кононенко В.И. Расчет кинетических характеристик расплавов // Структура и физико-химические свойства металлических и оксидных расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. с. 146-151.

3. Киселев А.И., Кононенко В.И. Теоретическое исследование парных потенциалов взаимодействия в редкоземельных металлах // Тезисы VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 1. Теория жидких и аморфных металлов. Свердловск: 1986. с. 28-30.
4. Киселев А.И. Расчет скорости звука в жидких редкоземельных металлах. Там же, с. 192.
5. Киселев А.И., Кононенко В.И. Методы термодинамической теории возмущений при описании структурных и термодинамических характеристик жидких редкоземельных металлов // Расплавы, 1987. т. 1. № 4. с. 63-69.
6. Киселев А.И., Кононенко В.И. Скорость звука и межчастичное взаимодействие в жидких редкоземельных металлах // Расплавы, 1988. т. 2. № 6. с. 16-22.
7. Киселев А.И., Кононенко В.И. Электронный вклад в энтропию жидких редкоземельных металлов // Металлы, 1998. № 1. с. 46-49.
8. Киселев А.И., Кононенко В.И. Численное исследование диаграммы состояния алюминия с лантаном // Расплавы, 2000. № 6. С. 43-64.
9. Киселев А.И., Кононенко В.И. Кинетические свойства жидких металлов: Методика расчета и результаты // Расплавы, 2001. № 2. с. 56-71.
10. Киселев А.И., Кононенко В.И. О поверхности ликвидуса в системах алюминия с легкими РЗМ // Расплавы, 2002. № 4. С. 77-94.
11. Киселев А.И., Кононенко В.И. Коллективные возбуждения ионов в расплавах РЗМ // Тезисы докладов Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы". Екатеринбург: 2004. с. 198.
12. Киселев А.И., Кононенко В.И. Вклады в термодинамические свойства расплавов РЗМ от коллективных колебаний ионов // Труды VII Российского семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов". Курган: 2004. с. 25-26.
13. Киселев А.И. Взаимосвязь термодинамических свойств и характеристик электрон-фононного взаимодействия в расплавах РЗМ // Тезисы докладов Шестого Семинара СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение". Екатеринбург: 2006. с. 77.
14. Киселев А.И., Кононенко В.И. Коллективные возбуждения ионов в расплавах редкоземельных металлов // Расплавы, 2007. № 1. с. 46-53.

15. Киселев А.И., Кононенко В.И., Ражабов А.А. Высокотемпературная диаграмма состояния системы Al – Li // Расплавы, 2008. № 3. С. 18-24.
16. Киселев А.И. Эффекты электрон-фононного взаимодействия в расплавах редкоземельных металлов // Расплавы, 2008. № 3. с. 66-73.
17. Киселев А.И. Скорость звука в расплавах редкоземельных металлов в модели коллективных возбуждений // Расплавы, 2008. № 5. С. 52-61.
18. Kiselev A.I. Dynamic and kinetic properties of Al – Li melts // Rus. Metallurgy, 2008. № 6. P. 523-528.
19. Киселев А.И. Высокотемпературные фазовые переходы в редкоземельных металлах // Расплавы, 2009. № 4. С. 73-78.
20. Киселев А.И. Динамические свойства расплавов систем алюминий-литий и алюминий-магний // Расплавы, 2009. № 5. С. 45-54.

Библиография.

1. Горбунов В.А., Гельчинский Б.Р., Куркина Л.И. Электронная структура и свойства неупорядоченных металлических систем. - Вологда: ВоГТУ, 2002. - 213 с.
2. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. - М.: Добросвет, 1998. - 514 с.
3. Bohm D., Pines D. The Screening of an Interaction Electrons in Metals // Phys. Rev., 1950. V. 80. N 5. P. 903-911.
4. Bohm D., Pines D. The Collective Description of Electron Interaction // Phys. Rev., 1953. V. 92. N 3. P. 609-617.
5. Gell-Mann M., Brueckner K.A. Correlation energy of an electron gas at high density // Phys. Rev., 1957. V. 106. P. 364-368.
6. Sawada K., Brueckner K.A., Fukuda N., Brout R. Correlation energy of an electron gas at high density: Plasma oscillations // Phys. Rev., 1957. V. 108. N 3. P. 507-514.
7. Ehrenreich H., Cohen M. Self-consistent field approach to the many-electron problem // Phys. Rev., 1959. V. 115. N 4. P. 786-790.
8. Пайнс Д. Проблема многих тел. - М.: Иностранная литература, 1965. - 191 с.
9. Peierls R. Model-making in physics // Contemp. Phys., 1980. V. 21. P. 3-17.
10. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. – М.: Мир, 1965. – 382 с.
11. Киселев А.И., Кононенко В.И. Численное исследование диаграммы состояния алюминия с лантаном // Расплавы, 2000. № 6. С. 43-64.

12. Киселев А.И., Кононенко В.И. О поверхности ликвидуса в системах алюминия с легкими РЗМ // Расплавы, 2002. № 4. С. 77-94.
13. Киселев А.И., Кононенко В.И., Ражабов А.А. Высокотемпературная диаграмма состояния системы Al – Li // Расплавы, 2008. № 3. С. 18-24.
14. Kiselev A.I. Dynamic and kinetic properties of Al – Li melts // Rus. Metallurgy, 2008. № 6. P. 523-528.
15. Киселев А.И. Динамические свойства расплавов систем алюминий-литий и алюминий-магний // Расплавы, 2009. № 5. С. 45-54.
16. Hubbard S. Description of the collective motion in the many particles systems // Proc. Roy. Soc., 1957. V. A243. P. 336-357.
17. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. – М.: Мир, 1968. – 366 с.
18. Takeno S., Goda M. A theory of phonons in amorphous solids and its implications to theory motions in simple liquids // Progr. Theor. Phys., 1971. V. 45. N 2. P. 331-352.
19. Mattuck R.D. Phonons from a many-body viewpoint // Ann. Phys., 1964. V. 27. N 2. P. 216-226.
20. Груверман С.Л. Теоретическое и экспериментальное исследование поверхностных характеристик редкоземельных металлов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Институт химии УрО АН СССР, Свердловск. 1989. – 135 с.
21. Ashcroft N.W. Electron-ion pseudopotentials in metals // Phys. Rev. Lett., 1966. V. 23. N 1. P. 48-50.
22. Займан Д. Принципы теории твердого тела. - М.: Мир, 1974. - 472 с.
23. Nozieres P., Pines D. Correlation energy of a free electron gas // Phys. Rev., 1958. V. 111. N 2. P. 442-454.
24. Yokoyama I., Naito S., Waseda Y. Isothermal compressibility and sound velocity of liquid rare earth metals // J. Less-Com. Metals, 1987. V. 136. N 1. P. 25-29.
25. McAlister S.P., Crozier E.D. Compressibility and sound velocity of some liquid rare earth // Solid State Commun., 1981. V. 40. N 4. P. 375-378.
26. Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. Динамика и термодинамика кристаллической решетки. – М.: ИздАТ, 2002. – 384 с.
27. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. - Ohio: Am. Soc. Metals. Metals Park. 1973. - 636 p.