

高温及高压下液体镓的结构 ——第一性原理分子动力学方法研究*

龚 新 高

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(1994年4月1日收到)

采用第一性原理分子动力学方法研究了高温下正常密度和高密度液体镓的结构和性质。结果与有关实验事实相符合,发现液体镓中仍残留着共价键相结合的镓分子,随着密度的增加,结构因子主峰右边逐渐发展成为一肩膀。并从能量角度讨论了液体镓结构因子中出现肩膀的物理原因。

PACC: 6120; 7125

1 引 言

镓是一种相当特殊的金属,具有与一般金属很不相同的物理性质。固体镓的晶体结构非常复杂,常温常压下不具有任何简单的晶体结构。实验发现至少存在有七种以上的相^[1],这些相的原子结构也非常复杂,大多是几十个原子一个单胞。 α -Ga 是常温、常压下的稳定相,在 α -Ga 中,每个原子只有一个最近邻,还有六个原子处在比最近邻原子略远约 0.02—0.04nm 的位置, Gong 等^[2]采用第一性原理分子动力学方法研究了 α -Ga 的构和性质,发现在 α -Ga 中最近邻原子之间存在着明显的共价性,而次近邻由金属键相结合,即共价性和金属性共存,因此 α -Ga 的结构可看为 X-Y 传导平面由共价键沿 Z 方向连接起来,从而解释了 α -Ga 中出现一些不寻常物性的原因。而在另外几种已研究的相中,如 β -Ga, Ga-II, Ga-III 等^[3],并没有发现这种共价性和金属性共存的现象,主要是金属性的。

最早用 X 射线研究镓结构的是 Menke^[4] 和 Hendus^[5]。在 60 年代, Ascarelli^[6] 用中子散射方法测量了熔点附近液态镓的结构,并与 X 射线的结果进行了比较。Narten^[7] 试图仔细比较 X 射线和中子散射的结果,发现由两种实验手段所得的结果没有明显差别。最近 Bizid^[8] 以及 Bellissent-Funel 等^[9]用中子散射方法测量了各种温度下液态镓的结构。在实验所测的液态镓结构因子中,第一个峰在 25nm^{-1} 处,第二个峰在 49nm^{-1} 处。根据径向分布函数可得到第一壳层内的原子平均数为 9—10,具体数值与温度有密切的

* 国家科学技术委员会理论物理攀登计划资助的课题。

关系,温度越高,原子数越少.实验发现,熔点附近液态镓结构因子主峰的高K边(约 31 nm^{-1})存在有“肩膀”(shoulder),这在其他金属液体中极为少见.这一奇异行为是不能仅用几何因素来解释的,很多工作试图从实验所测的结构因子以及径向分布函数推出描述镓液体中原子相互作用的对位势^[9].用所得对位势去计算结构因子时,发现结果不理想,主要问题在于不同温度下的结构需要用明显不同的对位势描述,显然与实际系统不符.与固体 $\alpha\text{-Ga}$ 相比,液态镓表现出明显的金属性,电阻率比 $\alpha\text{-Ga}$ 小很多.另外,奈特移动为 0.453% ,是 $\alpha\text{-Ga}$ 的3倍,与 $\beta\text{-Ga}$ 中奈特移动值相近^[10],液态镓具有很低的凝固点 303K ,很高的汽化温度,约为 2500K .与一些共价固体一样, $\alpha\text{-Ga}$ 熔化时,体积膨胀,第一近邻增加2—3个原子.

二体势描述液体镓结构的失败表明,液态镓是一个很复杂的体系,电子的键态可能在液体中仍扮演了一个重要角色. Gong 等^[11]采用第一性原理分子动力学方法研究了液体镓,报道了高温、常压下液体镓的结果,提出了二流体模型描述液体镓的结构,并将液体镓的结构因子中的肩膀归于残留的由共价键相结合的分子内的相关运动.本文将主要介绍高压下液体镓的结构和物性及与常压下的区别.并对结构因子中肩膀出现的原因从总能量角度进行定性讨论.

2 计算方法与理论模型

2.1 第一性原理分子动力学方法

第一性原理分子动力学方法是近几年来计算凝聚态物理的重要成就之一,它克服了经典分子动力学方法中原子之间相互作用势不够精确的缺点,在 Born-Oppenheimer 近似下,通过求解密度泛函理论下的电子基态,精确描述原子之间的相互作用,从而使得该方法在凝聚态物理的许多领域得到了广泛的应用.下面仅对该方法做一简单的介绍,更为详细的内容,见文献[12,13]等.

Car 和 Parrinello^[12] 引入如下拉格朗日函数:

$$L = 2 \sum_i^{\infty} \int d\mathbf{r} \mu |\phi_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\{\phi_i\}\{\mathbf{R}_I\}] + 2 \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right), \quad (1)$$

式中 M_I 为离子质量, μ 是可调参数,可看成为电子的虚拟质量, \mathbf{R}_I 为离子坐标, E 为密度泛函理论下的能量, Λ_{ij} 是为保证电子波函数 ϕ_i 正交而引入的拉格朗日乘子.与电子“坐标” ϕ_i 相联系电子经典动能为

$$K_e = 2 \sum_i \int d\mathbf{r} \mu |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

K_e 为电子偏离 Born-Oppenheimer 面的量度.离子的经典动能为 $K_I = 0.5 \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$, 它们是描述离子运动快慢的一个物理量, K_I 直接与系统的温度相联系.根据正则运动方程,得到电子波函数和离子坐标的运动方程为

$$\mu\phi_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}, t),$$

$$M_i \mathbf{R}_i(t) = -\delta E / \delta \mathbf{R}_i(t). \quad (3)$$

方程(3)允许在变量 $\{\phi_i\}$ 和 $\{\mathbf{R}_i\}$ 耦合空间内进行任何统计力学模拟。通过对上述方程得到的“速度”进行热平均,可以得到系统的经典动能为 $K = K_e + K_l$ 。经过适当的单位转化,即为系统的温度。通过改变速度(ϕ_i 和 \mathbf{R}_i)而改变系统的温度,这样可以对研究的系统进行各种热处理,例如退火、淬火过程等。在这些过程中,所有的“坐标”(ϕ_i 和 \mathbf{R}_i)同时变化。特别有意义的是,通过逐渐降低温度直至为零,可以得到平衡态结构。Car 和 Parrinello 称这是动力学模拟退火过程。实际上是由 Kirkpatrick, Gelatt 和 Vecchi^[14]引入的模拟退火过程在分子动力学过程中的应用,正像 Kirkpatrick 指出的一样,用模拟退火方法可以进行整体优化。这一点在求离子平衡位置时尤其重要,因为在能量空间中往往具有很多对离子坐标 $\{\mathbf{R}_i\}$ 的极值,局域优化(像快速下降方法一样)很可能丢掉能量的最小值。

2.2 液体结构的描述及模型

在液体中,原子位置随着时间的变化而变化,原子近邻情况有较大的涨落,这种涨落随着距离的增大而逐渐消失。人们常采用对关联函数(PCF) $g(r)$ 来描述液体及其他一些非周期体系在实空间的平均结构,它定义为当一个原子在原点时,在 r 处发现其他原子的概率为

$$\rho_0 g(r) = \frac{1}{N} \sum \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)), \quad (4)$$

式中 $\rho_0 = N/V$ 为粒子数密度, N 为粒子数, V 为体积, \mathbf{R} 为粒子坐标。通过对上式进行傅里叶变换得到人们所熟知的结构因子为

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{iq(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \right\rangle, \quad (5)$$

而结构因子 $S(q)$ 是可直接经过散射实验确定的,显然可从实验测得的 $S(q)$ 出发,通过傅里叶变换求得 PCF 分布函数 $g(r)$ 。

通过分子动力学对液体的模拟,不但能得到结构因子、 $g(r)$ 等,而且还能提供详细的微观原子运动规律及动力学性质,例如,体系的温度为

$$T = \frac{2}{3NK_B} \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i V_i^2 \right\rangle, \quad (6)$$

式中 m_i 为原子质量, V 为原子速度,而体系的扩散系数 D 通过 Einstein 公式^[15]求出

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{6t}, \quad (7)$$

式中 t 为时间, $R^2(t)$ 为方均位移。

在采用第一性原理分子动力学方法描述液体镓时,对电子之间的交换-关联相互作用用局域密度近似^[16]。用平面波展开单电子波函数,其平面波的数量由 $E_{\text{cut}} = 14 \text{ Ry}$ 决定,这种截断保证零温下固相 Ga 结果的正确,电子的虚拟质量 $\mu \approx 5000 \text{ a. u.}$, 积分步

长为 $4.8 \times 10^{-16}\text{s}$, 体系的温度通过 Nose 方法^[17]保持恒定, 图 1 为模拟过程中温度与

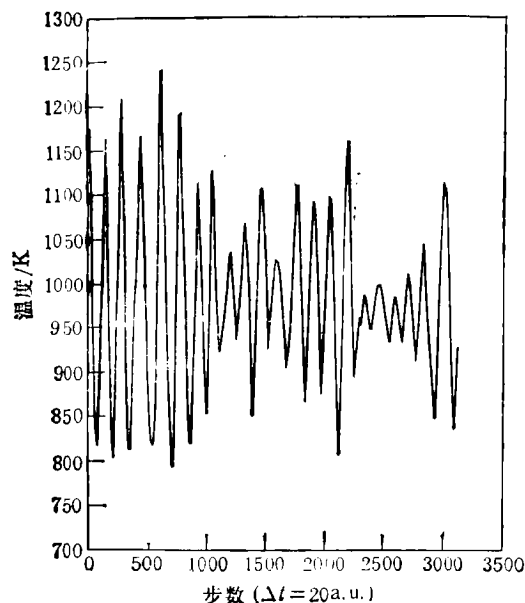


图 1 密度为 ρ_1 时, 液体镓中温度与时间的瞬态关系

的, 比镓的熔点(室温)高很多, 这样做的理由是在熔点附近自扩散系数很低, 系统热平衡的时间要求很长, 而在较高温度下, 原子的自扩散系数比熔点时大了近一个数量级, 在计算机里容易获得热平衡, 缩短了计算时间。

3 计算结果

3.1 液体镓的结构性质

Gong 等^[11]给出了密度为 ρ_1 的结构因子和 $g(r)$, 并与实验进行了比较。图 2 中给出高密度下的 $g(r)$, 为便于比较, 还同时画出密度为 ρ_1 的结构因子, 从图 2 中可清楚地看出, 在密度为 ρ_1 时, 计算结果与中子散射实验结果符合得非常好, 如果定义第一近邻数如下:

$$N_1 = \int_0^{r_m} 4\pi r^2 g(r) dr, \quad (8)$$

取 r_m 为 0.36nm , 得到密度为 ρ_1 时, 第一近邻数为 8.9 , 与实验值 9 非常相近, 密度为 ρ_2 时, 第一近邻数约为 10 , 随着密度的增加, 第一近邻数增大, 但在密度为 ρ_3 时, 第一近邻数与 ρ_2 的结果相差很小。在固体 $\alpha\text{-Ga}$ 中, 第一近邻数和第二近邻数之和为 7 , 而在 $\beta\text{-Ga}$ 中, 第一近邻数为 8 , 因此液体变得更加密集, 这也就是为什么 $\alpha\text{-Ga}$ 熔化时体积变小的原因, 这种行为与一些共价体系的情形相似, 如硅固体有 4 个近邻, 在液体中近邻增至为 6.5 左右^[18], 图 3 给出对应于三种不同密度的液体镓在温度为 1000K 时的结构因子, 与文献^[11]所给出的密度为 ρ_1 的结构因子相比, 由于有限大小的单胞而引起的噪音被光

时间的瞬态关系。我们取了 64 个原子放在一个立方单胞中, 其密度分别取为 $\rho_1 = 5.70\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_2 = 6.09\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_3 = 6.39\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 其中 ρ_1 对应于 $T = 1000\text{K}$ 时密度的实验值, 而 ρ_2 和 ρ_3 分别为熔点附近液体镓的密度和 $\beta\text{-Ga}$ 的密度。并采用周期性边界条件消除表面效应。初始将原子以简立方形式排列, 在很短的时间以后势能很快转化为动能, 温度高达 $\approx 1500\text{K}$, 显然系统已处于液体状态, 原子的方均位移也证实了原子已处于液态。然后将系统的温度从 1500K 慢慢地降到 1000K , 为了使系统在 1000K 下达到充分的平衡, 经过约 $1.0 \times 10^{-12}\text{s}$ 后才开始进行收集数据, 进行统计的时间为 $2.5 \times 10^{-12}\text{s}$ 。分子动力学模拟是在温度等于 1000K 下进行的。

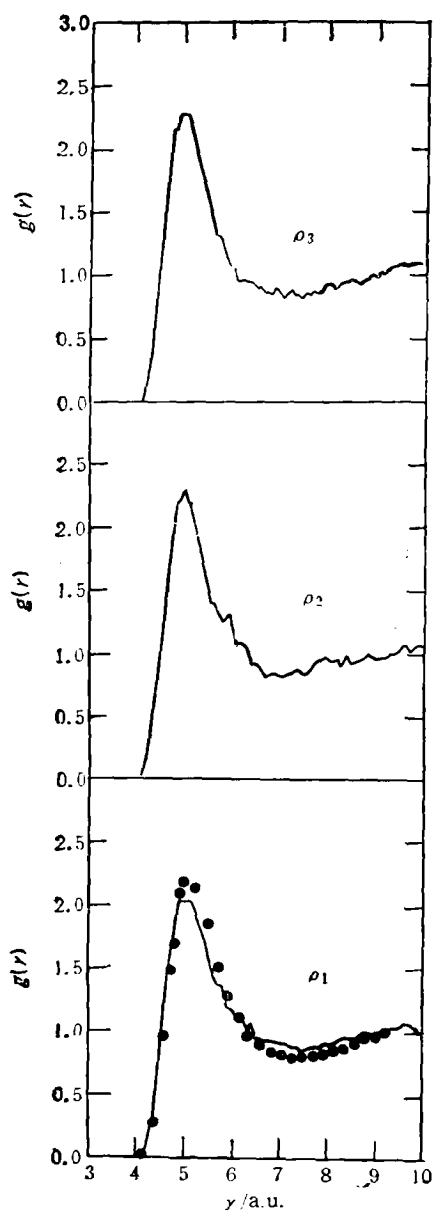


图2 分别对应于三种密度的液体镓的 $g(r)$
圆点为 $T = 959\text{K}$ 时中子散射实验结果

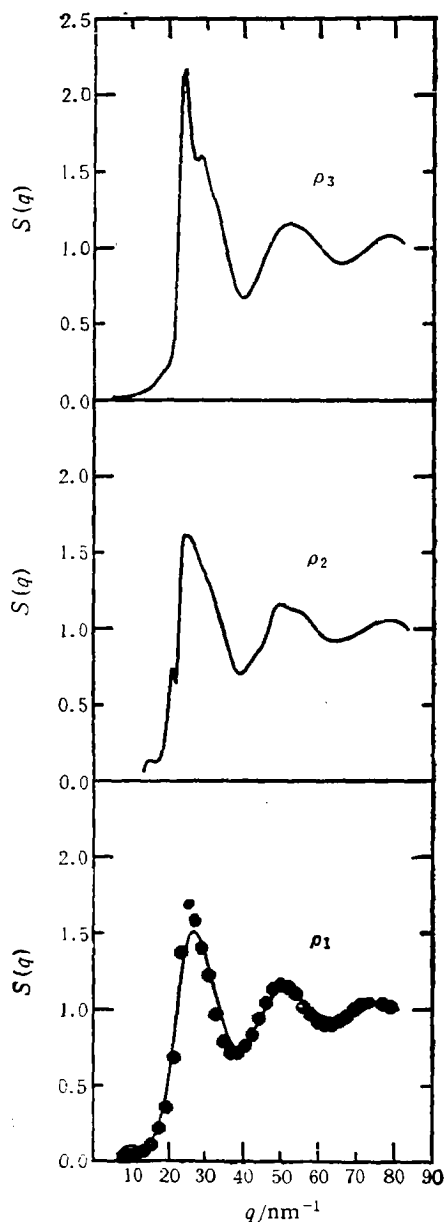


图3 分别对应于三种密度的液体镓的结构因子
图注同图2

滑,这样做更加有利于看出不同密度下的结构差别。从图3中可看出,在密度为 ρ_1 时,除了第一个峰峰高以外,不论是峰宽还是峰位都与中子散射的实验结果相符合。而实验温度比理论计算的温度稍低,也可能是主峰峰高不符的部分原因。随着密度的增加,可以看到,结构因子的主峰增高,有趣的是,从 ρ_1 到 ρ_3 结构因子的右边发生了明显的变化,逐渐发展成为一个肩膀。与实验在低温中观察到的结构因子主峰右边出现肩膀相似。这些结果充分说明了我们的计算方法的优越性,能够正确地描述液体镓的复杂结构。

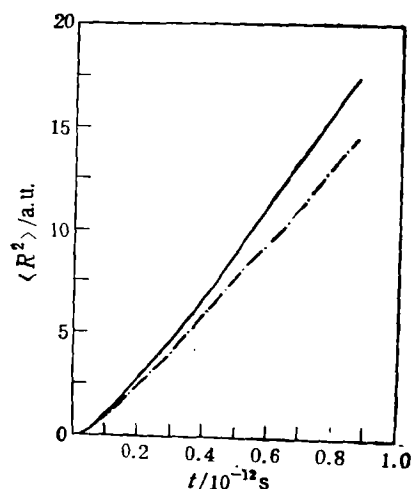


图 4 液体镓方均位移与时间的关系
实线和虚线分别对应于 ρ_1 和 ρ_3

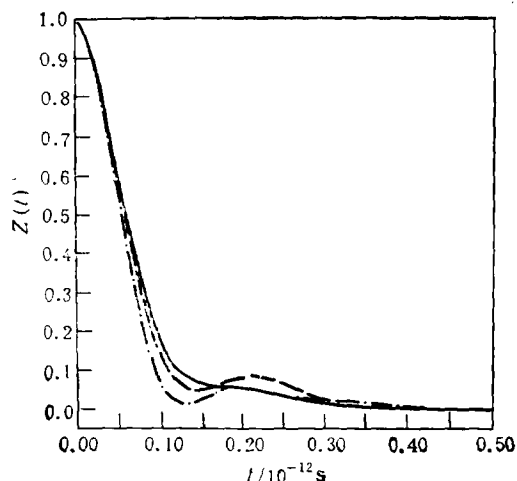


图 5 液体镓的速度——速度关联函数
 ρ_1 为实线; ρ_3 为虚线; ρ_2 为点线

图 4 是分别对应于 ρ_1 和 ρ_3 两种密度的液体镓在温度为 1000K 时方均位移, 图 4 中的结果经过了 8 种初态平均, 其中实线为密度 ρ_1 的结果, 虚线为密度 ρ_3 的结果。当 $t > 0.2$ ps 以后, $R^2(t)$ 与时间基本呈直线关系, 但两条曲线表现出明显不同的渐近行为, 表明具有不同的扩散系数。根据 Einstein 关系 (7) 式可分别求得对应于密度 ρ_1 和 ρ_3 的自扩散系数为 1.0×10^{-8} 和 $0.85 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 即随着密度的增加, 扩散系数减少。有关液体镓扩散系数的实验结果大多只在熔点附近 (303 K), 我们得到的结果比熔点附近的扩散系数实验值 $1.71 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 大几倍, 并且与 Broome 等^[19]的实验结果的外推值相符合。

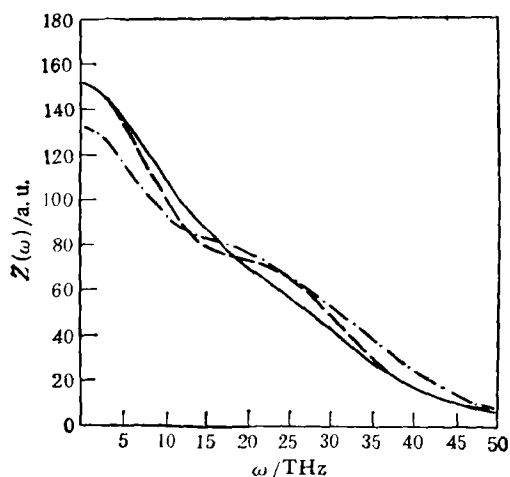


图 6 液体镓原子振动频率谱 图注同图 5

均位移而得到扩散系数相差不到 5%, 另外一个重要的量为原子振动态密度, 它定义为速度关联函数的傅里叶积分, 其计算结果如图 6 所示, 从图 6 可看出, 对应于三种不同密度的体系, 振动态密度只有细小的差别, 主要表现在大约 25THz 处, 对高密度的液体出现一个小峰反映高频增加, 低频明显减小, 这种情况也是不难理解的, 因为密度增大相互作用增强, 则振动频率增高。

键角分布函数 $f_{\rho_i}(\theta)$ 可用来描述与近邻原子所成角度的统计平均, 一般地与预先

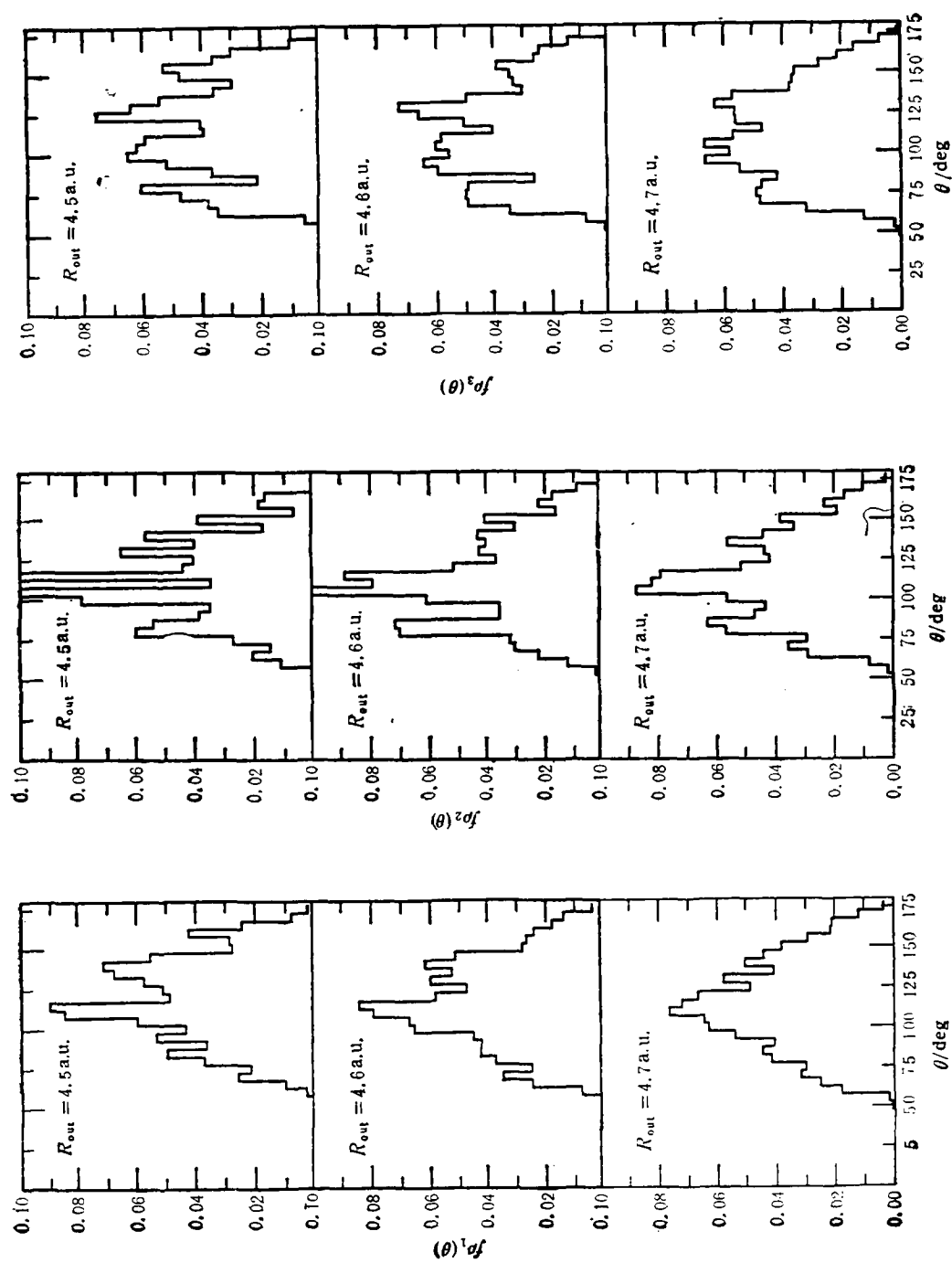


图7 三种密度和不同 R_{out} 下液体铯的键角分布函数 $f_i(\theta)$ 与键角 θ 的关系

所选取的键长 (R_{cut}) 有关。在图 7 中, 是对应于三种不同的密度和不同 R_{cut} 的计算结果, 统计时间约 2.0×10^{-12} s。从图 7 中可看出, 键角分布的峰值在 $100-110^\circ$ 之间, 最小的键角 θ 大于 50° 。随着密度的增加, 小角度的键角逐渐增多, 并出现一小峰, 但远不及像液体硅等半导体液体一样明显, 在 Hafner 等^[20]的有效势研究液体镓的工作中, 尽管所得的结构因子与势的形式有很大的关系, 但所得的键角分布函数与本文所得的结果大体相似, 只是在 Hafner 的结果中, 键角 60 和 110° 处表现出明显的峰。

3.2 液体镓的电子结构

Car-Parrinello 方法的一个最为重要的特点是在研究原子运动轨迹的同时, 还能提供电子结构方面的信息, 其中价电子电荷密度为

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i,k} f_i \omega_k |\phi_i^k(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (9)$$

式中 ϕ_i^k 为波函数, t 为时间, ω_k 对应于 k 点的权重, f_i 为占有数。我们考察了电荷密度在原子之间的分布与原子之间距离的关系, 图 8 是对 5000 个组态平均的结果。可以看出当原子之间距离为 ≈ 4.35 a.u. 时, 原子之间电荷密度的分布与 α -Ga 中最近邻之间的电荷分布(图中虚线示)相似。在文献[3]中, 已经证明 α -Ga 中最近邻原子之间存在较强的共价键。因此可以认为液态镓中有些原子仍形成共价键, 原子之间的电荷密度就像固体 α -Ga 一样。通过考查镓原子近邻原子距离随时间的变化(如图 9 所示), 发现这种键的寿命在温度为 1000 K 时大约为 8×10^{-14} s, 原子之间不断相互离开, 键消失, 又与其他原子形成新的键。偶然也发现 3 个原子、4 个原子的链, 但很少。

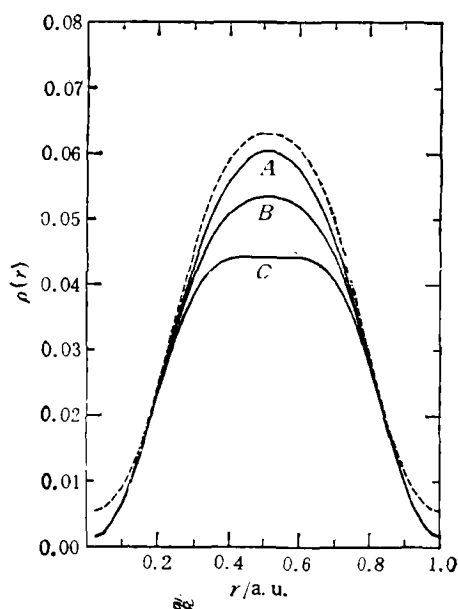


图 8 液体镓中不同距离原子之间的电荷密度分布 虚线对应于 α -Ga 中的结果; 曲线 A 为 $R \sim 4.35$ a.u.; 曲线 B 为 $R \sim 4.55$ a.u.; 曲线 C 为 $R \sim 4.75$ a.u.

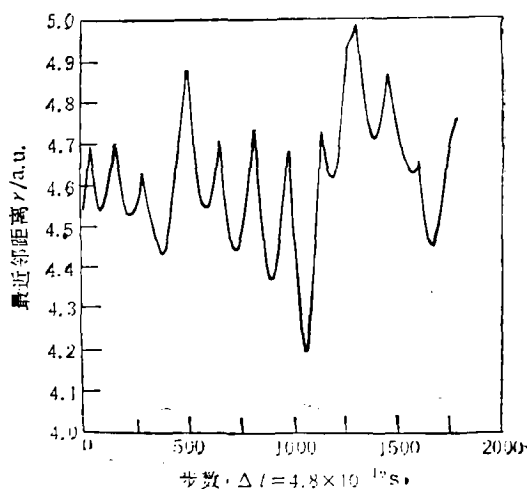


图 9 液体镓中原子与其最近邻距离随时间的变化

表 1 分别对应于三种不同密度下液体镓中原子处于原子数为 N 的集团中的概率 $P(N)$
($N = 1$ 时即为自由原子)

	ρ_1	ρ_2	ρ_3
N	$P(N)$		
1	0.46	0.37	0.28
2	0.21	0.19	0.14
3	0.12	0.11	0.10
4	0.07	0.07	0.07
5	0.05	0.06	0.06
6	0.03	0.05	0.03
7	0.01	0.03	0.04
8	0.02	0.02	0.03
9	0.01	0.02	0.02
10	0.00	0.00	0.02

表 1 是经过给 5000 个组态平均后, 所得有键连接起来原子集团的大小的相对概率。很显然形成两原子 Ga_2 的概率比其他的原子集团大很多, 这种概率与键长的选取有关, 而当 $r_c \approx 4.40 \text{ a.u.}$ 时, 形成双原子集团的概率就只有 5%, 显然随着键的增大, 形成这种分子的概率增大。这些结果清楚地告诉我们: 类似于 $\alpha\text{-Ga}$ 中的共价性仍然部分地在液体镓中存在, 这给我们提出的液体镓的“Two Fluid”模型^[11]提供了依据。

为了得到单电子态密度, 需要一些空态的本征值, 采用快速下降法, 用收敛后的电荷密度, 求解了 8 个不同原子组态的空态本征值, 发现液态镓的态密度更接近于自由电子气的态密度。在费密面处, 液态镓的态密度 (1.4×10^{-3}) 与 $\beta\text{-Ga}$ 的态密度 (1.6×10^{-3}) 很相近, 这与液态中奈特移动值和 $\beta\text{-Ga}$ 中的奈特移动值相近的实验事实相符。

4 讨 论

从以上的结果可看出, 采用第一性原理分子动力学方法正确地得到了高温下的液态镓的结构因子, 随着压强(密度)的增大, 观察到结构因子主峰右边肩膀的逐渐形成, 这是以前采用其它方法不能得到的, 目前的结果不仅说明了第一性原理分子动力学方法的优越性, 同时也说明了我们已经在计算机中得到了与实际相符合的“样品”。但是究竟是什么原因使得液体镓具有与其他简单液体很不同的结构呢? Gong 等^[11]提出了所谓的“二流体”模型来描述液体镓的结构, 即根据液体镓中仍残留有“镓分子”这一事实, 将液体分为两部分, 一部分是共价键相连的镓分子和少量链, 另一部分是自由原子, 通过计算各种部分结构因子 (partial structure factor), Gong 等提出液体结构因子的肩膀直接与镓分子之间的关联运动相联系的新观点, 而且证明了这种模型在简单液体中根本没有意义。这种二流体模型也应该能应用于其它的复杂液体, 诸如液体硅、液体锗、液体锡等。事实上有关肩膀的存在还可以从体系的总能量出发得到定性的解释。在赝势的总能公式中^[20],

$$U = U_e + U_R + \Phi_{\text{bs}} \quad (10)$$

其中

$$U_{b_s} = \sum_q \chi(q) \beta(q) u(q)^2 S(q)^2 = \sum_q \Phi_{b_s}(q) S(q)^2 \quad (11)$$

而 U_0 是与结构无关的原子体积项, U_E 为 Ewald 能, $S(q)$ 为结构因子, $u(q)$ 为赝势, χ 和 β 为其他标准函数, Heine^[22] 根据这些公式讨论了为什么镓不具有简单结构(如 fcc 结构), 其主要原因是 α -Ga 结构在能量上更为有利, α -Ga 的结构因子大多分布 Φ_{b_s} 的极小值附近, 而 fcc 的结构因子则主要分布在 Φ_{b_s} 的零值附近, 如图 10 所示, 在图 10 中, 还列出低温下液体镓的结构因子。由于温度及其它效应, 与 α -Ga 相比, 主峰位置向

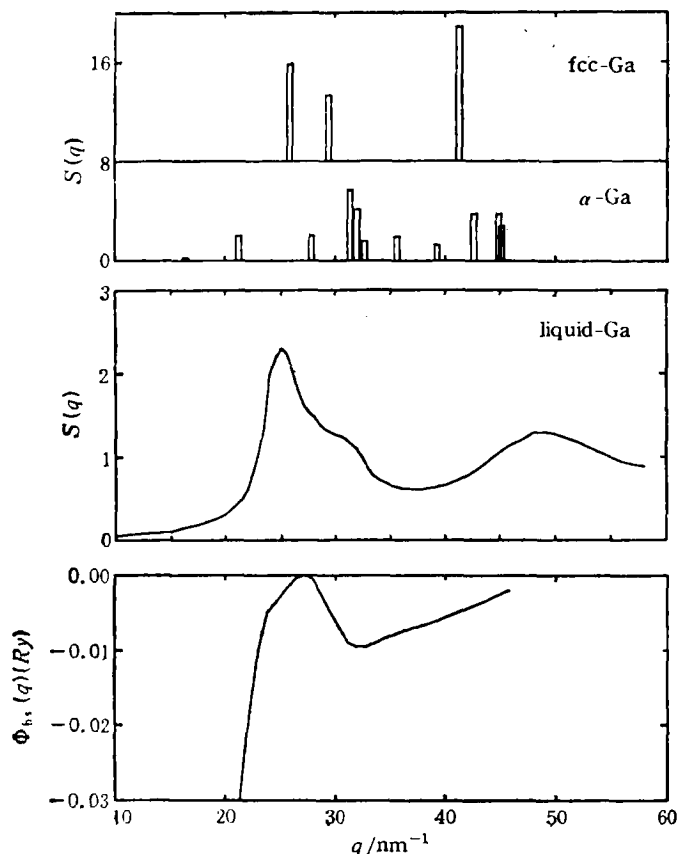


图 10 α -Ga, fcc-Ga (上图)和低温下液体镓的结构因子(中图)示意图
下图为 (11) 式定义的 $\Phi_{b_s}(q)$

左移动,但由于 Φ_{b_s} 的原因,继续保持在 $q \approx 32 \text{ nm}^{-1}$ 处有较大的值,使得体系在能量上有利,这就是液体镓结构因子在低温区出现肩膀的原因,随着温度的升高,主峰的峰高降低,峰宽增大,这种肩膀效应就难以在结构因子中明显表现出来,但是它仍使得主峰两边不对称,这也正是实验所观察到的结果。实际上这种有关肩膀的解释与文献 [11] 提出的二流体模型是不矛盾的,一种是从体系总能的角度,而另一种是镓分子之间相关运动的角度。最为根本的是镓原子本身的电子结构的特殊性。在元素周期表中,比镓少一个电子的锌是一种良好的金属,而比镓多一个电子的锗是半导体,所以镓处于半导体与金属之间,完成了从金属性向半导体的过渡。

综上所述,本文采用第一性原理分子动力学方法研究了高温液体镓的结构和性质,正确地得到了液体镓的结构因子和 $g(r)$, 随着密度的增大,结构因子中出现肩膀,与低温下镓的结构因子相似,发现在液体镓中,仍部分地存在由共价键相结合的镓分子,在结构上,液体镓结构因子可以通过二流体模型得到满意的解释,同时本文从镓的总能量角度定性地解释了镓液体结构因子中肩膀出现的物理原因。

- [1] L. Bosio, A. Defrain, *Acta Cryst.*, **25**(1969), 995.
- [2] X. G. Gong, G. Chirarotti, M. Parrinello, E. Tostti, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 14277.
- [3] Gong Xin-gao, *Acta Physica Sinica*, **42**(1993), 617 (in Chinese).
- [4] H. Menke, *Z. Physik*, **33**(1952), 593.
- [5] H. Hendus, *Z. Naturforsch.*, **2**(1947), 505.
- [6] P. Ascarell, *Phys. Rev.*, **143**(1966), 369.
- [7] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 1185.
- [8] A. Bizid, A. Defrain, R. Bellissent and G. Tourand, *Le. J. De Phys.*, **39**(1978), 554.
- [9] M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque and J. J. Weis, *Phys. Rev.*, **A39**(1989), 6310.
- [10] M. I. Valic and D. L. Williams, *J. Phys. Chem. Solid.*, **33**(1972), 1583.
- [11] X. G. Gong, G. Chirarotti, M. Parrinello, E. Tostti, *Europhysics Lett.*, **21**(1993), 469.
- [12] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2471.
- [13] R. Car and M. Parrinello, Simple Molecular System at Very High density, eds. A. Polian, P. Loubeyfe and N. Boccara (Plenum Publishing Corporation, 1989).
- [14] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi, *Science*, **67**(1991), 220.
- [15] T. E. Faber, Introduction to the Theory of Liquid Metals (Cambridge, 1972).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5084.
- [17] S. Nose, *Mol. Phys.*, **57**(1986), 187.
- [18] I. Stich, R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2240.
- [19] E. F. Broome and H. A. Walls, *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**(1969), 739.
- [20] J. Hafner, W. Jank, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 11330.
- [21] P. Haussier, *Phys. Reports*, **222**(1992), 65.
- [22] V. Heine, *J. Phys. C*, **1**(1968), 222; V. Heine and D. Weaire, *Solid State Phys.*, **24**(1970), 249.

STRUCTURAL PROPERTIES OF LIQUID GALLIUM AT
HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE
—AN *ab initio* MOLECULAR DYNAMICS
STUDY

GONG XIN-GAO

(*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

(Received 1 April 1994)

ABSTRACT

By using the *ab initio* molecular dynamics method, we have studied the structural properties of liquid gallium at high temperature and high density. The obtained results are in agreement with experimental data, and we found the coexistence of metallic and covalent characters in liquid gallium. We have also discussed the shoulder in the structure factor from the energy point of view.

PACC: 6120; 7125