

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Д. К. Белащенко\*, А. С. Гинзбург†

Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)  
117936, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июня 1998 г.

С использованием дифракционных данных по структуре жидкого цезия в широком интервале температур построены модели жидкого цезия и восстановлены эффективные парные межчастичные потенциалы с применением теории жидкостей. Применялась итерационная процедура, предложенная Л. Реатто. В интервале 323–1923 К парные потенциалы слабо зависят от температуры. Потенциалы, восстановленные по дифракционным данным, отличаются от рассчитанных с использованием псевдопотенциала Анималу—Хейне. Определены коэффициенты самодиффузии в жидком цезии. Их зависимость от температуры неплохо описывается степенной функцией.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатывается новое и интересное направление в физике некристаллических конденсированных систем — построение атомных моделей одно- и двухкомпонентных жидких или аморфных веществ по известным дифракционным данным о структуре (конкретно — по известным структурным факторам или парным корреляционным функциям). Такая задача может быть сформулирована как чисто геометрическая. В этом случае требуется расположить в пространстве точки (изображающие атомы компонент) таким образом, чтобы парная корреляционная функция однокомпонентной системы или три независимые парциальные парные корреляционные функции двухкомпонентной системы для пар 11, 12 и 22 совпали с разумной точностью с соответствующими функциями, полученными для реального вещества с помощью дифракционных методов (рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов). Если построенная таким образом модель является адекватной, то ее исследование позволяет получить дополнительные сведения о строении изучаемой системы. Такая методика анализа некристаллических структур, несомненно, имеет большое будущее.

Проблема адекватности связана непосредственно с вопросом об однозначности построения модели. Под однозначностью здесь подразумевается совпадение основных характеристик структуры с соответствующими характеристиками реального тела при условии совпадения парных корреляционных функций. Имеющиеся данные свидетельствуют, что в случае «плотных» структур типа простых жидкостей, жидких и аморфных металлов адекватность (в пределах точности исходных данных) в принципе достижима. В

\*E-mail: dkbel@bel.misa.ac.ru

†E-mail: postmaster@phch.misa.ac.ru

случае же рыхлых систем с низкими координационными числами (типа жидкого кремния, кремнезема и т. п.) согласие парных корреляционных функций модели и реального тела не гарантирует согласия трехчастичных корреляционных функций, распределений азимутальных углов, многогранников Вороного и т. д.

Однако следует учесть, что рассматриваемая задача не является чисто геометрической, поскольку равновесное расположение атомов при заданных температуре и плотности обусловлено формой потенциалов межчастичного взаимодействия. Поэтому при построении моделей можно использовать дополнительные соображения физического характера. Наиболее частым является предположение о том, что взаимодействие, ответственное за структуру, имеет парный характер, т. е. при построении моделей можно пренебречь трехчастичными и кооперативными вкладами в энергию и ввести при заданном объеме системы эффективные парные потенциалы межатомного взаимодействия. Такой подход применяется, например, для жидких и аморфных металлов.

Включение в схему построения модели потенциалов взаимодействия позволяет сформулировать и обратную задачу, а именно, задачу нахождения такого межчастичного потенциала, при котором структура построенной модели жидкости или аморфного вещества окажется достаточно близкой к структуре реального тела. Эта задача решается в настоящей работе на примере жидкого цезия. В отличие от предыдущих работ, где рассматривались отдельные состояния жидкости (см. ниже), мы провели построение серии моделей жидкого цезия по дифракционным данным, полученным в весьма широком диапазоне температур вплоть до 1923 К. Наличие определенной температурной зависимости восстановленных парных потенциалов, обусловленной заметным уменьшением плотности с возрастанием температуры, могло бы служить дополнительным критерием адекватности построенных моделей.

## 2. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

Для расчета межчастичных потенциалов по известным дифракционным данным о структуре жидкости в предположении парного взаимодействия (которое в реальной жидкости может и не выполняться) было предложено несколько методов [1–10]. В [1] эта задача была поставлена впервые и решалась на основе приближенных уравнений Борна—Грина—Кирквуда и Перкуса—Йевика. Иной подход предложил Шоммерс [2, 3]. Он находил парный потенциал путем итерационной процедуры, использующей этап построения молекулярно-динамической модели жидкости с пробным потенциалом и последующее внесение поправок в этот потенциал. Поправка вычислялась по специальному алгоритму, учитывающему расхождение между парной корреляционной функцией модели и заданной парной корреляционной функцией («целевой») реальной жидкости. Шоммерс применил свой метод для построения модели жидкого Ga и одновременно нахождения парного межчастичного потенциала. Процедура требовала проведения серии итераций, в процессе которых и потенциал, и парная корреляционная функция  $g(r)$  сходились асимптотически к искомому решению.

Однако эта процедура оказалась недостаточно адекватной. При хорошей сходимости функции модели к целевой функции восстанавливаемый потенциал  $u(r)$  может приближаться к решению, не совпадающему с целевым. На это обратил внимание Ратто [4, 5]. Для вычисления поправки к пробному потенциалу он предложил использовать полное уравнение теории жидкостей, содержащее так называемую бридж-функ-

цию  $B(r)$ :

$$\frac{u(r)}{kT} = g(r) - 1 - c(r) - \ln g(r) + B(r). \quad (1)$$

Здесь  $u(r)$  — парный потенциал,  $g(r)$  — парная корреляционная функция жидкости,  $c(r)$  — прямая корреляционная функция. Вид функции  $B(r)$  для произвольного потенциала неизвестен. Функции  $g(r)$  и  $c(r)$  связаны между собой уравнением Орнштейна—Цернике

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + \frac{2\pi N}{Vr} \int_0^\infty c(s)s ds \int_{|r-s|}^{r+s} h(t)t dt, \quad (2)$$

где  $n = N/V$  — число частиц в единице объема. Если предположить, что функция  $B(r)$  слабо зависит от формы потенциала  $u(r)$ , то тогда для двух последующих приближений для потенциалов  $u_1$  и  $u_2$  получается:

$$\frac{u_2(r)}{kT} = \frac{u_1(r)}{kT} + g(r) - g_0(r) - \ln \frac{g(r)}{g_0(r)} + c(r) - c_0(r). \quad (3)$$

Здесь  $g(r)$  и  $c(r)$  — корреляционные функции жидкости с потенциалом  $u_1(r)$ ;  $u_2(r)$  — следующее приближение для потенциала, а  $g_0(r)$  и  $c_0(r)$  — корреляционные функции целевой модели. Эта процедура обеспечила в [4, 5] сходимость потенциала к потенциалу Леннарда—Джонса

$$u_0(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (4)$$

использованному для построения целевой модели.

В [6] была предложена иная итерационная схема, использующая для восстановления межчастичного потенциала «гибридный алгоритм», который способен работать только при температуре абсолютного нуля и годится, следовательно, для аморфных систем. Гибридный алгоритм использовал условие механического равновесия для всех частиц и оказался пригодным для аморфного железа.

Наконец, в [7] предложен итерационный алгоритм, который использует для восстановления потенциала полное уравнение Борна—Грина—Боголюбова без включения суперпозиционного приближения Кирквуда. В этом методе на пробной модели жидкости рассчитывается трехчастичная корреляционная функция. Зная ее и парную корреляционную функцию модели, можно рассчитать пробный парный потенциал и затем использовать его для молекулярно-динамического построения следующей модели и т. д.

Методы работ [2, 6, 7] были распространены и на двойные системы. В [8] при помощи метода Шоммерса были рассчитаны парные потенциалы в жидком сплаве Ag-Ge. В [9, 10] метод уравнения Борна—Грина—Боголюбова был применен к жидким сплавам Ag-Ge и Fe<sub>2</sub>Tb.

В работе [11] итерационный метод Реатто был применен к жидкости с парным потенциалом (4) при иных, чем в работах [4, 5], условиях. Для этого состояния парная корреляционная функция была ранее рассчитана в работе Верле [12]. Мерой близости двух функций  $f_1(r)$  и  $f_2(r)$ , заданных в виде таблиц, можно принять стандартное отклонение

$$R_f = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [f_2(r_i) - f_1(r_i)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь  $n_1$  и  $n_2$  — границы суммирования табличных данных. Величина отклонения  $R_f$  парной корреляционной функции модели  $M1$  от парной корреляционной функции модели Верле равна 0.0074 (на участке  $0.88 \leq r \leq 2.40$ ). Такая величина означает практическое совпадение функций. Хорошо согласовались и значения потенциальной энергии  $U$  и фактора  $pV/NkT$  ( $p$  — давление) (с поправкой на обрыв потенциала). Однако даже при значительном числе итераций (свыше 20) с использованием уравнения (3) не удалось восстановить целевой потенциал (4) в области притяжения, хотя ветвь отталкивания восстанавливалась неплохо. Увеличение длины молекулярно-динамических прогонов до 10000–15000 шагов позволяет снизить величину стандартного отклонения  $R_f$  до чрезвычайно малой величины (0.005–0.008 для парной корреляционной функции и 0.001–0.006 для структурного фактора), но не улучшает согласия восстановленного и целевого потенциалов. Более того, в процедуре Реатто, реализованной в работе [11], асимптотическое приближение к определенной функции  $u(r)$  не наблюдалось, поскольку даже в состояниях с наименьшими  $R_f$  потенциал продолжал изменяться от итерации к итерации. Это связано, видимо, с естественными флуктуациями парной корреляционной функции и с исключительно высокой реакцией на это парной корреляционной функции в области первых пиков парной корреляционной функции.

Тем не менее из работ [4, 5, 11] видно, что применение процедуры Реатто к жидкостям позволяет построить почти идеальную модель в смысле согласия ее парной корреляционной функции и структурного фактора с целевыми. В связи с этим в настоящей работе указанная методика была применена для построения моделей и восстановления межчастичных потенциалов жидкого цезия, для которого имеются дифракционные данные по структуре при температурах 323–1923 К [13].

### 3. ОБРАБОТКА ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Исходные структурные факторы жидкого цезия [13] любезно предоставил нам профессор Ф. Хензел (Марбург, ФРГ). Парная корреляционная функция жидкого цезия при различных плотностях и температурах были получены с помощью фурье-преобразования по формулам Филона. Обычно при этом наблюдаются ложные осцилляции парной корреляционной функции на малых расстояниях. Для улучшения качества фурье-преобразования применялась предложенная в [14] процедура корректировки исходного структурного фактора. С помощью метода наименьших квадратов искали такие минимальные поправки к структурному фактору, которые минимизировали бы одновременно амплитуду ложных осцилляций. В случае жидкого цезия удавалось уменьшить эту амплитуду примерно на порядок величины, вводя поправки к структурному фактору порядка 0.01. Полученные при этом парные корреляционные функции применялись в процедуре Реатто.

### 4. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Все модели содержали по 1000 частиц в основном кубе. Затравочный потенциал процедуры Реатто рассчитывался, как в [4, 5]. Длина молекулярно-динамических прогонов составляла обычно 5000 шагов на начальных итерациях и 10000 шагов на послед-

нем этапе. Использовался метод NVT-ансамбля, а размер основного куба устанавливался по фактической плотности металла. Парные корреляционные функции рассчитывались в молекулярно-динамическом прогоне до расстояния  $\sim L/3$ , где  $L$  — длина ребра основного куба, а затем удлинялись до расстояния  $60 \text{ \AA}$  с помощью уравнения Орнштейна—Цернике аналогично работам [4, 5, 11]. При удлинении парной корреляционной функции на расстояниях свыше  $L/3$  потенциал (и, следовательно, прямую корреляционную функцию — в соответствии с уравнением Перкуса—Йевики) полагали равным нулю.

В качестве примера в табл. 1 приведены данные по итерационной процедуре построения моделей жидкого цезия при 573 К. После проведения 20 итераций удалось достичь довольно малых  $R_g$  для парной корреляционной функции (около 0.008), структурного фактора ( $R_a$  меньше 0.007) и несколько большей величины  $R_c$  для прямой корреляционной функции (около 0.037). При более высоких температурах в общем требовалось меньше итераций для достижения приемлемой величины  $R_g$  для парной корреляционной функции. Как показано в [11], при моделировании прогонами по 10000 шагов естественным пределом точности (из-за флуктуаций самой функции) является величина  $R_g = 0.003\text{--}0.004$ , а при прогонах по 15000 шагов —  $R_g \simeq 0.0025$ . Поэтому при восстановлении потенциала по дифракционным данным логическим концом итерационной процедуры (в случае ее сходимости) являлось бы достижение отклонения модельной функции от целевой около 0.003–0.005. Примерно такие значения и были достигнуты для моделей цезия при температурах выше 573 К.

Как и в [11], прямая корреляционная функция оказалась очень чувствительной к небольшим различиям между двумя парными корреляционными функциями. Не оправдывается и предположение о малой изменчивости бридж-функции в процессе восстановления потенциала. В качестве примера в табл. 2 приведены значения бридж-функции  $B(r)$  на 21–23 итерациях при моделировании цезия при 1923 К. Из этих данных видно, что бридж-функция колеблется от итерации к итерации в пределах нескольких сотых, т. е. сильнее, чем меняется при этом сама парная корреляционная функция. В соответствии с уравнением (1) это приводит к колебаниям расчетного потенциала порядка  $0.01kT$ , т. е. на несколько мэВ при глубине минимума потенциала всего в  $\sim 56$  мэВ.

Отсюда следует, что уравнение (3) неточно и восстанавливаемый парный потенциал не обязан стремиться к определенной предельной функции. Действительно, форма восстановленного парного потенциала в итерационном процессе непрерывно изменялась. Только в случае температуры 1923 К, где было проведено 24 итерации, заметно существенное уменьшение скорости изменения глубины минимума расчетного потенциала. В остальных случаях это не так, хотя значения  $R_g$  уже находились на пределе устойчивого молекулярно-динамического определения при длине прогонов в 10000 шагов. В сущности, итерационный процесс можно было бы продолжать и дальше, причем с неопределенным результатом в отношении потенциала. Правда, изменения глубины минимума потенциала от итерации к итерации невелики. Таким образом, задача о восстановлении потенциала по структуре жидкости решается неоднозначно, если задан некоторый нижний уровень величины стандартного отклонения для парной корреляционной функции (определяемый размером моделей и длиной молекулярно-динамических прогонов). Этот результат расходится с выводами работ [4, 5], где удалось получить асимптотическое решение для потенциала при конечном числе итераций Реатто.

Парные корреляционные функции наших моделей показаны на рис. 1, 2. При до-

Таблица 1

## Итерационная процедура построения моделей жидкого цезия при 573 К

$N$	$R_g$	$R_c$	$R_a$	$R_u \cdot 1000$	$r_m, \text{Å}$	$U_m, \text{эВ}$	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	$G(r_1)$	$C_0$	$H_0$
0	0	0.8781	0.5520	49.4	5.7	-0.074	3.5	5.5	1.978	0	0
2	0.0596	0.1279	0.0619	0.8765	5.7	-0.073	3.3	5.5	2.161	-19.14	-0.8804
4	0.0458	0.0936	0.0501	0.5818	5.7	-0.072	3.3	5.5	2.118	-18.16	-0.8806
5	0.0378	0.0805	0.0394	0.4787	5.8	-0.072	3.3	5.5	2.082	-17.74	-0.8718
6	0.0354	0.0796	0.0376	0.4679	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.090	-17.60	-0.8743
7	0.0303	0.0754	0.0320	0.3983	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.055	-17.35	-0.8600
8	0.0258	0.0705	0.0260	0.3562	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.059	-17.09	-0.8730
9	0.0230	0.0680	0.0231	0.3707	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.035	-16.85	-0.8807
10	0.0187	0.0507	0.0196	0.2544	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.038	-16.72	-0.8671
11	0.0151	0.0645	0.0143	0.2903	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.027	-16.55	-0.8682
12	0.0138	0.0435	0.0119	0.2155	5.8	-0.071	3.3	5.5	2.010	-16.50	-0.8842
20	0.0081	0.0372	0.0069	0.1776	5.8	-0.072	3.3	5.5	2.002	-16.15	-0.8585

*Примечания.*  $N$  — номер итерации,  $R_g$ ,  $R_c$  и  $R_a$  — величины стандартных отклонений соответственно для парной корреляционной функции,  $C(r)$  и структурного фактора,  $R_u$  — величина стандартного отклонения парных потенциалов на предыдущей и данной итерациях,  $r_m$  — координата минимума потенциала,  $U_m$  — значение парного потенциала в минимуме,  $r_{\min}$  — координата точки обращения парной корреляционной функции в нуль,  $r_1$  — координата первого пика этой функции,  $G(r_1)$  — высота этого пика,  $C_0$  — значение прямой корреляционной функции при  $r = 0$ ,  $H_0$  — значение функции  $h(K) = a(K) - 1$  при  $K \rightarrow 0$ .

стигнутых в работе значениях  $R_g$  различие между «целевыми» и модельными функциями очень невелико. Другие характеристики построенных моделей приведены в табл. 3. При не слишком высоких температурах нулевой предел структурного фактора  $a(0)$ , полученный в процедуре удлинения парной корреляционной функции по уравнению Орнштейна—Цернике, оказался выше фактического [13] (см. табл. 3). Учитывая связь  $a(0)$  с изотермической сжимаемостью жидкости  $\beta$  и ее плотностью ( $N$  — число атомов в объеме  $V$ ):

$$a(0) = \frac{N}{V} \beta kT, \quad (6)$$

можно заключить, что вдали от критической точки сжимаемость реального цезия в 1.3–5.8 раз меньше сжимаемости модельного металла с парным межчастичным взаимодействием. Расхождение убывает с ростом температуры. Этот эффект обусловлен, видимо, отрицательным вкладом электронного газа в сжимаемость и обсуждался ранее теоретически в работе [15]. С помощью уравнения (6) можно рассчитать модули

Таблица 2

Значения бридж-функции на 21–23 итерациях при моделировании цезия при 1923 К

Расстояние, Å	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6
$i = 21$	0.528	0.242	0.148	0.092	0.063	0.063	0.052	0.034	0.028
$i = 22$	0.458	0.239	0.124	0.088	0.066	0.058	0.047	0.049	0.048
$i = 23$	0.487	0.207	0.109	0.076	0.025	0.034	0.039	0.016	0.012

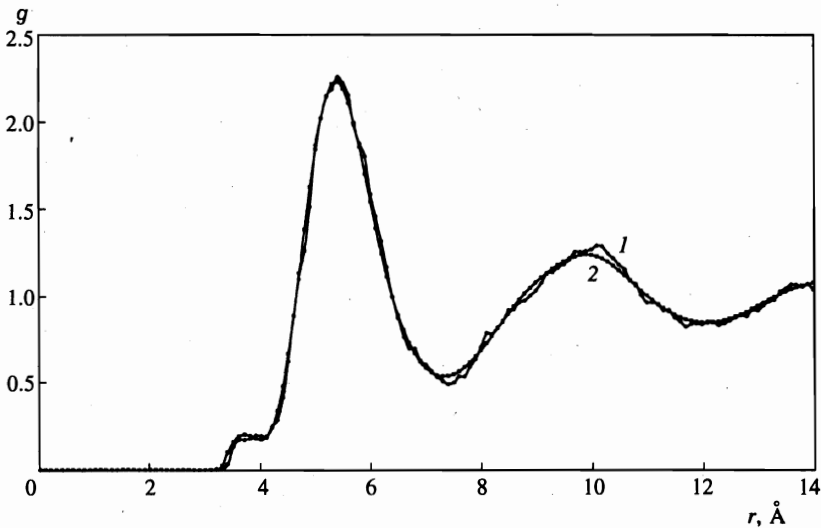


Рис. 1. Парные корреляционные функции жидкого цезия при 323 К: 1 — парная корреляционная функция модели, 2 — дифракционная парная корреляционная функция

всестороннего сжатия  $K = 1/\beta$ . В табл. 4 дано сравнение фактических модулей  $K_{exp}$  жидкого цезия с расчетными  $K_{theor}$ , обусловленными парным взаимодействием; модули  $K_{theor}$  вычислены с учетом нулевых пределов  $a(0)$ , приведенных в табл. 3. Разность  $\Delta K = K_{exp} - K_{theor}$  обусловлена вкладом электронного газа. Несмотря на не очень высокую точность вычислений, видно, что величина  $\Delta K$  быстро убывает при расширении металла (примерно пропорционально  $V^{-12}$ ). Модель свободных электронов при  $T = 0$  дает гораздо более слабую зависимость  $\Delta K \sim V^{-5/3}$ . При 1923 К разность между  $K_{theor}$  и  $K_{exp}$  становится меньше ошибки определения  $K_{exp}$ , так что при этой температуре электронный газ уже не дает заметного вклада в сжимаемость. Электропроводность при расширении металла также быстро убывает; при 1900 К и давлении 86 бар она составляет 0.016 от проводимости при температуре плавления [16].

В табл. 3 приведены различные характеристики моделей цезия: давление, а также полная,  $E$ , и потенциальная,  $U$ , энергии, обусловленные эффективным парным взаимодействием. Поскольку они вычислены без учета объемных электронных вкладов в энергию, то их значения нельзя непосредственно сравнивать с фактическими.

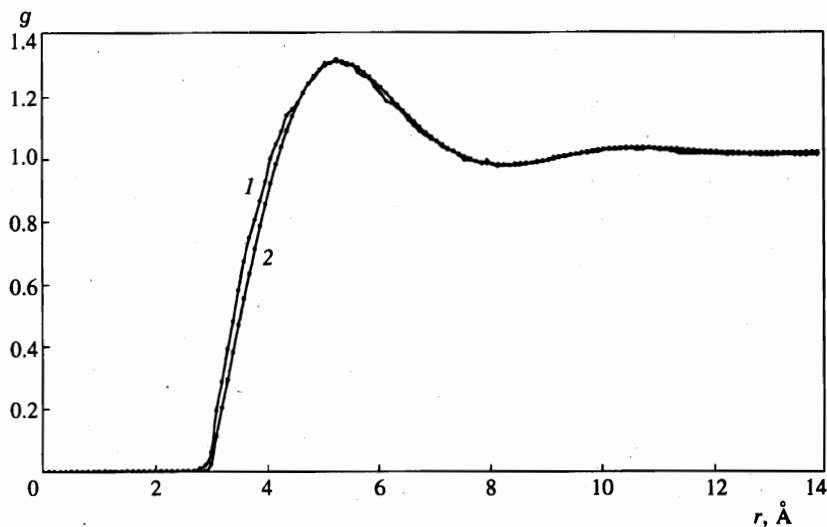


Рис. 2. Парные корреляционные функции жидкого цезия при 1923 К: 1 — парная корреляционная функция модели, 2 — дифракционная парная корреляционная функция

Таблица 3

Характеристики моделей жидкого цезия, построенных по дифракционным данным.  
Размер моделей — 1000 частиц. Число итераций — от 8 до 20

T, К	$V/N$ , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$ [13]	L, Å	$R_g$	$R_c$	$R_s$	$a(0)$		P, МПа		$\frac{E}{\text{кДж}}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$\frac{U}{\text{кДж}}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$D \cdot 10^5$ , $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
						Расчет	Опыт [13]	Расчет	Опыт [13]			
323	72.6	49.406	0.0188	0.1177	0.0498	0.087	0.015	98.3	0.3	-16.9	-20.9	2.84
573	79.1	50.835	0.0081	0.0372	0.0069	0.142	0.048	262	0.3	-11.7	-18.8	9.58
773	84.6	51.996	0.0055	0.0365	0.0075	0.102	0.08	461	0.3	16.1	6.38	18.6
1073	95.6	54.149	0.0068	0.0253	0.0078	0.194	0.18	333	0.6	12.8	-0.534	31.2
1173	99.9	54.952	0.0063	0.0157	0.0139	0.372	0.29	146	0.3	3.70	-10.9	42.7
1373	109.9	56.727	0.0064	0.0203	0.0058	0.434	0.52	173	2.0	5.98	-11.1	54.6
1673	139.0	61.345	0.0057	0.0122	0.0638	0.814	1.10	105	5.3	9.20	-11.7	96.6
1923	225.3	72.052	0.0140	0.0164	0.0209	2.28	2.54	21.3	96	15.0	-8.96	196

Примечание.  $V/N$  — мольный объем,  $L$  — длина ребра основного куба,  $a(0)$  — нулевой предел структурного фактора,  $E$  — полная энергия,  $U$  — потенциальная энергия,  $D$  — коэффициент самодиффузии.



Таблица 4

Сравнение фактических модулей  $K_{exp}$  жидкого цезия с расчетными  $K_{theor}$ , обусловленными парным взаимодействием

$T, K$	323	573	773	1073	1173	1923
$V/N, \text{см}^3/\text{моль}$	72.6	79.1	84.6	95.6	99.9	225.3
$10^{-8} \cdot K_{exp}, \text{Па}$	24.6	12.5	9.49	5.18	3.36	0.279
$10^{-8} \cdot K_{theor}, \text{Па}$	4.25	4.24	7.44	4.81	2.62	0.311
$10^{-8} \cdot \Delta K, \text{Па}$	20.4	8.26	2.05	0.37	0.74	$\sim 0$

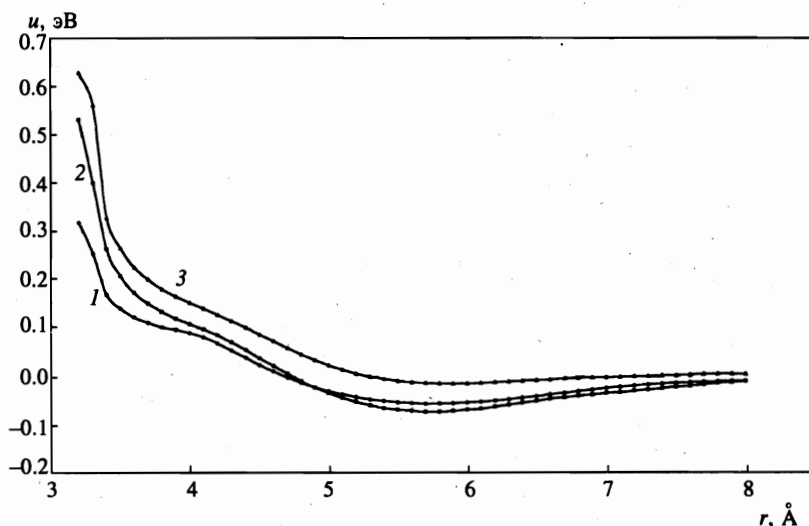


Рис. 3. Межчастичные потенциалы цезия при различных температурах: 1 — 323 К, 2 — 573 К, 3 — 773 К

На рис. 3, 4 показаны расчетные парные межчастичные потенциалы цезия при различных температурах. Они быстро убывают по абсолютной величине с ростом расстояния и при  $r > 8 \text{ \AA}$  не превышают нескольких мэВ, а при  $r > 10 \text{ \AA}$  меньше 1 мэВ. Монотонного изменения потенциалов с ростом температуры не наблюдается. В области отталкивания потенциал возрастает при нагревании до 773 К, а при дальнейшем повышении температуры снова убывает. Причина этого заключается, видимо, в высокой чувствительности расчетных потенциалов к форме парной корреляционной функции; сравнительно небольшие погрешности расчетных функций приводят к таким изменениям потенциалов, которые существенно превышают закономерные изменения их с ростом температуры.

В работах [17, 18] был рассчитан эффективный межионный потенциал жидкого цезия вблизи температуры плавления с использованием псевдопотенциала Анималу—

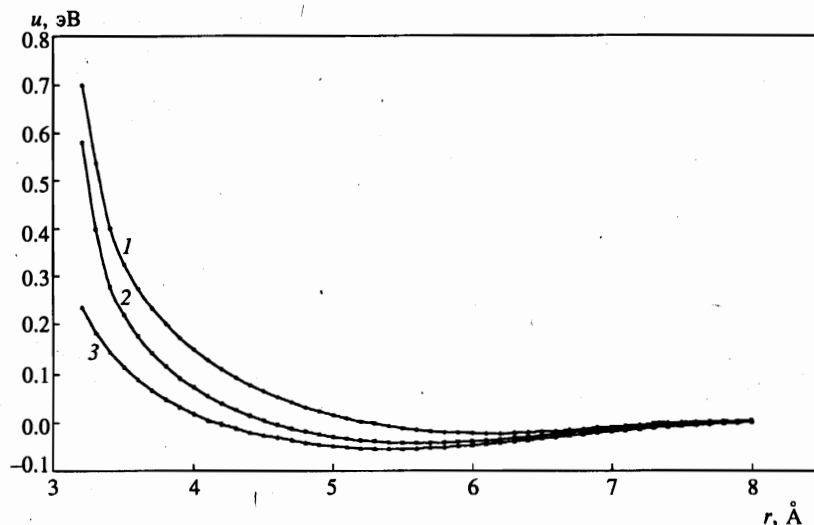


Рис. 4. Межчастичные потенциалы цезия при различных температурах: 1 — 1073 К, 2 — 1173 К, 3 — 1973 К

Хейне и экранированием по Гелдарту—Воско. Он отличается от найденного по дифракционным данным. Например, первый узел нашего потенциала расположен при 4.7 Å, а псевдопотенциального — при 4.9 Å; вторые узлы расположены соответственно при 9.1 и 7.4 Å. Дифракционный потенциал возрастает на малых расстояниях менее круто, чем псевдопотенциальный (например, на расстоянии 4.5 Å дифракционный потенциал равен ~ 24 мэВ, а теоретический 53 мэВ). Глубина минимума дифракционного потенциала при 5.7 Å равна -55.6 мэВ, а у расчетного потенциала минимум расположен там же, но имеет глубину -26 мэВ.

В последнем столбце табл. 3 приведены величины коэффициентов самодиффузии, которые были найдены по зависимости среднего квадрата смещения атомов цезия от времени молекулярно-динамической релаксации. На интервале 323–1923 К коэффициент самодиффузии увеличивается в ~ 70 раз. Температурная зависимость неплохо описывается степенным выражением:

$$D = 6.69 \cdot 10^{-11} T^{2.228} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (7)$$

Экспоненциальная формула типа Аррениуса  $D = 3.35 \cdot 10^{-3} \exp(-12636 \text{ Дж}/RT)$  описывает результаты гораздо хуже. Степенные выражения для зависимости  $D(T)$  предлагались ранее [19, 20], с учетом того что в жидком металле механизм диффузии не является активационным.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, судя по нашим данным, при заданных температуре и давлении может существовать целое семейство расчетных парных потенциалов, обеспечивающих хорошее согласие с целевой парной корреляционной функцией в пределах разумного значения

стандартного отклонения. Поэтому процедура восстановления потенциала с использованием уравнений теории жидкостей, в принципе, может быть неустойчивой, так что при достаточно большом числе итераций будут последовательно появляться разные члены этого семейства. Возможно, успех работ [4, 5] по восстановлению потенциала Леннард—Джонса связан с удачным выбором начальных условий и затравочного потенциала. Однако нет гарантии, что при дальнейшем продолжении итерационного процесса не произойдет переход к другому потенциалу.

Этот вывод неприятен с точки зрения восстановления потенциала реальных жидкостей, когда неизвестно, какие начальные условия оптимальны. Что же касается адекватности восстановления структуры жидкости, то для плотных систем хорошее согласие фактической и модельной парных корреляционных функций, видимо, гарантирует согласие других структурных характеристик, в частности, угловых корреляций, распределений многогранников Вороного и т. п. [7, 10]. С полученным парным потенциалом можно рассчитывать такие свойства жидкости, как вибрационный спектр, коэффициент самодиффузии и вязкость. В случае топологически рыхлых систем с низкими координационными числами (типа жидкого кремния) это уже не так, поскольку может быть получено идеальное согласие парных корреляционных функций двух состояний с совершенно разными трехчастичными корреляционными функциями [21].

## Литература

1. M. D. Johnson, P. Hutchinson, and N. H. March, Proc. Roy. Soc. Lond. A **282**, 283 (1964).
2. W. Schommers, Phys. Rev. A **28**, 3599 (1983).
3. W. Schommers, J. Non-crystalline Solids **61–62** (Part 1), 571 (1984).
4. L. Reatto, D. Levesque, and J. J. Weis, Phys. Rev. A **33** (5), 3451 (1986).
5. L. Reatto, Phil. Mag. **58** (1), 37 (1988).
6. М. И. Менделев, Д. К. Белашенко, Расплавы № 4, 60 (1992).
7. Д. К. Белашенко, М. И. Менделев, Металлы № 5, 80 (1993).
8. Д. К. Белашенко, М. П. Момчев, Изв. вузов., Черная металлургия № 7, 72 (1992).
9. М. И. Менделев, Д. К. Белашенко, Неорган. материалы **31** (2), 215 (1995).
10. М. И. Менделев, Д. К. Белашенко, Неорган. материалы **30** (3), 379 (1994).
11. Д. К. Белашенко, Металлы № 4, 101 (1998).
12. L. Verlet, Phys. Rev. **165** (1), 201 (1968).
13. R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, and W. Glaser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 1327 (1987).
14. Д. К. Белашенко, Кристаллография **48** (3), 400 (1998).
15. M. Hasegawa and W. H. Young, J. Phys. F: Metal Phys. **8** (4), L81 (1978).
16. F. Hensel, S. Jungst, F. Noll, and R. Winter, in: *Localization and Metal-Insulator Transition*, ed. by D. Adler and H. Fritzsche, Plenum Press, N. Y. (1985), p. 109.
17. А. М. Братковский, В. Г. Вакс, С. П. Кравчук, А. В. Трефилов, Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова ИАЭ-3392/9, Москва (1981).
18. А. М. Bratkovsky, V. G. Vaks, S. P. Kravchuk, and A. V. Trefilov, J. Phys.: Metal Phys. **12** (7), 1293 (1982).
19. R. A. Swalin, Acta Met. **7**, 736 (1959).
20. R. A. Swalin, Acta Met. **9**, 379 (1961).
21. В. В. Аленков, Д. К. Белашенко, Г. Д. Кузнецов, Расплавы № 4, 65 (1989).