

УДК 536.4

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ К СИСТЕМАМ С ПОТЕНЦИАЛОМ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА

© 2022 г. Д. К. Белашенко^{а,*}^аНациональный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов”, Москва, Россия

*e-mail: dkbel75@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 22.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Рассмотрен вопрос о выполнимости следствий из уравнения Боголюбова–Борна–Грина (ББГ) для жидкостей и аморфных тел с гибридными потенциалами определенного вида (“теоремы В”). На примере жидкого таллия показано, что в случае жидкости с многочастичным потенциалом модели погруженного атома (ЕАМ) теорема В выполняется при не слишком больших значениях параметра гибридизации, как и должно быть при парных потенциалах. Причина выполнимости заключается в том, что у жидкостей с плотной структурой потенциал ЕАМ при данной температуре эквивалентен некоторому эффективному парному потенциалу, подотчетному уравнению ББГ.

Ключевые слова: жидкость, уравнение ББГ, парная корреляционная функция, модель погруженного атома

DOI: 10.31857/S004445372207007X

Как известно, классическая теория жидкостей [1–6] описывает системы с самыми разными потенциалами межчастичного взаимодействия. Однако большинство результатов теории относится к системам с парным взаимодействием, когда потенциал имеет вид $\varphi(r)$, где r – межчастичное расстояние. Часто применяемый в настоящее время потенциал модели погруженного атома (Embedded atom model – ЕАМ) не является парным, так как зависит от координат многих окружающих атомов. В этой модели потенциальная энергия системы описывается уравнением [7]:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij}). \quad (1)$$

Здесь первая сумма содержит $\Phi(\rho_i)$ – потенциал погружения i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. “Эффективная электронная плотность” ρ_i в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в эффективную электронную плотность атома i от соседа номер j . В целом ЕАМ – всего лишь вычислительная схема, в которой ис-

пользуются функции, не обязательно точно соответствующие своему названию.

В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$, так что возможности согласования расчетных свойств с экспериментальными значениями очень широки. В случае кристаллов, где набор ближайших межатомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удается правильно подогнать к опытным данным плотность, энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д., а также относительную устойчивость различных кристаллографических модификаций данного металла. Схема ЕАМ позволяет обобщить ее на случай двойных металлических систем. Потенциалы ЕАМ считаются “трансферабельными”, т.е. для пар 11, 22 и т.д. их можно переносить (по определенным правилам) на кристаллический раствор или соединение. Требуется лишь определить дополнительно парные потенциалы для перекрестных пар (12, 13, 23...).

Если потенциал погружения не является просто числом, то энергия U не равна просто сумме по парам атомов, и взаимодействие не будет парным. Поэтому ряд уравнений теории жидкостей, полученных в приближении парного взаимодействия, может оказаться некорректным в случае потенциалов ЕАМ. В частности, сюда относится уравнение, связывающее основную структурную

функцию жидкости – парную корреляционную функцию (ПКФ) $g(r)$ – с парным межчастичным потенциалом $\varphi(r)$. Это уравнение Боголюбова–Борна–Грина (ББГ) имеет вид:

$$kT\nabla_1 \ln R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \int \nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) \frac{R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3. \quad (3)$$

Здесь $R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_0^2 g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ – двухчастичная корреляционная функция (n_0 – число частиц в единице объема), $g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = g(r)$ – парная корреляционная функция, описывающая вероятность нахождения двух частиц в заданных точках пространства r_1 и r_2 , $R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ – трехчастичная (тернарная) корреляционная функция, описывающая вероятность встречи трех частиц в трех заданных точках пространства, $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ – парный потенциал взаимодействия двух частиц, находящихся в точках \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j ; ∇_1 – градиент по координатам первой частицы. Вид трехчастичной функции обычно неизвестен, и применялось несколько аппроксимаций, в которых эта функция выражалась через ПКФ, например, суперпозиционное приближение Кирквуда:

$$R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \sim R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)R_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \quad (4)$$

При использовании приближений такого рода уравнение ББГ можно решить и получить ПКФ в зависимости от действующего парного потенциала. Выражения типа (4) подразумевают, что при одинаковых плотностях и температурах в системах с одинаковыми ПКФ совпадают их трехчастичные функции. Назовем это предположение теоремой А.

Как показано в работе [8], уравнение ББГ остается справедливым и при низких температурах вплоть до абсолютного нуля. В этом случае оно имеет смысл уравнения механического равновесия системы под действием внутренних сил (см. также [9]) и принимает вид:

$$0 = -\nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \int \nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) \frac{R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3. \quad (5)$$

В случае реализации парного потенциала справедливо следующее. Предположим, что теорема А выполняется и что существуют два парных межчастичных потенциала $u_1(r)$ и $u_2(r)$, первый из которых генерирует данную структуру при некоторой температуре $T > 0$, а второй генерирует при $T = 0$ ту же структуру с такой же плотностью и с теми же функциями $g(r)$ и $R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. Тогда первый удовлетворяет уравнению ББГ (3) при $T > 0$, а второй – уравнению (5) с нулевой левой частью. Тогда, очевидно, суммарный потенциал $u(r) = u_1(r) + \lambda u_2(r)$ будет также удовлетворять уравнению ББГ с той же ПКФ при любом коэффициенте

те λ . Для устойчивости системы требуется лишь, чтобы величина λ была положительной.

Таким образом, должно существовать семейство гибридных парных потенциалов

$$u(r) = u_1(r) + \lambda u_2(r), \quad (6)$$

которое может генерировать при различных λ одну и ту же структуру некристаллической (жидкой или аморфной) системы [10, 11]. Назовем этот результат теоремой В.

Следует учесть, что теорема А может не выполняться при значительных преобразованиях структуры вследствие изменений температуры или плотности. Кроме того, ПКФ определяются из дифракционных экспериментов с некоторой неточностью. Все же можно полагать, что для простых жидкостей практически полное совпадение ПКФ при одинаковой плотности числа частиц обеспечивает хорошее согласие трехчастичных корреляционных функций. Тогда указанная выше теорема В будет верна, по крайней мере, при не очень больших λ .

За степенью согласия между двумя ПКФ моделей Н1 и Н2 можно следить, вычисляя стандартное отклонение (“невязку”) между ними по формуле:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_2(r_j) - g_1(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (7)$$

где $g_1(r_j)$ – гистограмма исходной ПКФ (т.е. ПКФ модели Н1), $g_2(r_j)$ – гистограмма ПКФ модели Н2, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы. В качестве n_1 выбирали номер первого ненулевого элемента обеих ПКФ, а n_2 определялось радиусом обрыва взаимодействия. Шаг гистограммы равнялся 0.05 Å. Если величина R_g составляет несколько сотых, то графики функций $g_1(r)$ и $g_2(r)$ визуальнo практически неразличимы.

Приведенные соображения поддаются экспериментальной проверке в компьютерном эксперименте. В [10] теорема В была проверена на примере системы с потенциалом

$$u_1(r) = \varepsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^4, \quad (8)$$

и на примере двухкомпонентной системы с парными межчастичными потенциалами Леннард-Джонса. Поскольку до 2016 г. не были предложены алгоритмы построения модели аморфной фазы по заданной ПКФ, то в [10] был использован следующий алгоритм. Вначале при $T = 0$ построили модель аморфной фазы (модель Н2) с потенциалом (8) методом непрерывной статической релаксации (см. ниже), а затем с помощью алгоритма Шоммерса [12] построили методом молекулярной динамики (МД) при 300 К модель Н1 с такой

же ПКФ, как у модели **H2**. В обозначениях теоремы **B** межчастичный потенциал модели **H1** представляет собой u_1 из (6), а потенциал модели **H2** — соответственно u_2 . Далее была построена серия моделей (**H3**) при 300 К с потенциалами вида (6) и коэффициентами $1 < \lambda < 500$. Согласно теореме **B**, ПКФ серии моделей **H3** функция $g(r)$ должна совпадать с ПКФ $g_1(r)$ моделей **H1** и **H2**. За степенью согласия между двумя ПКФ моделей **H1** и **H3** следили, вычисляя стандартное отклонение (“невязку”) R_g между ними. Если величина R_g составляет не более нескольких сотых, то графики функций $g(r)$ и $g_1(r)$ визуальнo практически неразличимы. В работе [10] было показано методом молекулярной динамики, что указанная выше теорема **B** о семействе гибридных потенциалов справедлива в пределах ошибки расчета. Например, при температуре 300 К и $\lambda = 100$ невязка R_g составляла всего 0.05–0.06. Это означает также (что очень важно), что теорема **A** о совпадении трехчастичных функций при одинаковых ПКФ справедлива даже вблизи абсолютного нуля.

В настоящей работе проведена дополнительная проверка теоремы **B** методом МД на примерах жидкости с парным потенциалом, а также с потенциалом ЕАМ с учетом того, что в 2016 г. был предложен *универсальный алгоритм* построения модели аморфной фазы по известной ПКФ при $T = 0$ [13]. В этом случае модель **M1** строится при $T > 0$ с известным потенциалом $\varphi_1(r)$, а модель **M2** строится при $T = 0$ по ПКФ уже построенной модели **M1**. Следовало выяснить, *выполняется ли теорема B в случае жидкостей с многочастичным взаимодействием — с потенциалом ЕАМ.*

ПРОВЕРКА ТЕОРЕМ НА ПРИМЕРЕ ЖИДКОГО ТАЛЛИЯ

Исходная модель жидкого таллия при 1073 К. В работе [14] была построена серия моделей таллия в состояниях на бинадали при температурах 588–3000 К методом молекулярной динамики (МД) [15]. Потенциал ЕАМ этой серии (ниже обозначен как **P0**) был подобран по ПКФ жидкого таллия при 588 К и по зависимости плотности и энергии жидкого таллия от температуры. Для дальнейших расчетов выбрали модель таллия при 1073 К (модель **M0**). На рис. 1 показаны ПКФ реального таллия при 1073 К [16] в сравнении с ПКФ модели **M0**. Ее генерирует потенциал ЕАМ **P0**. Невязка между двумя ПКФ невелика ($R_g = 0.0516$). При 588 К невязка еще меньше: $R_g = 0.0358$.

Для проверки теоремы **B** в случае парных потенциалов требуется построить модель **M1** с *парным* межчастичным взаимодействием при 1073 К и с ПКФ, совпадающей с ПКФ модели **M0** жидкого таллия с потенциалом ЕАМ **P0**. Назовем мо-

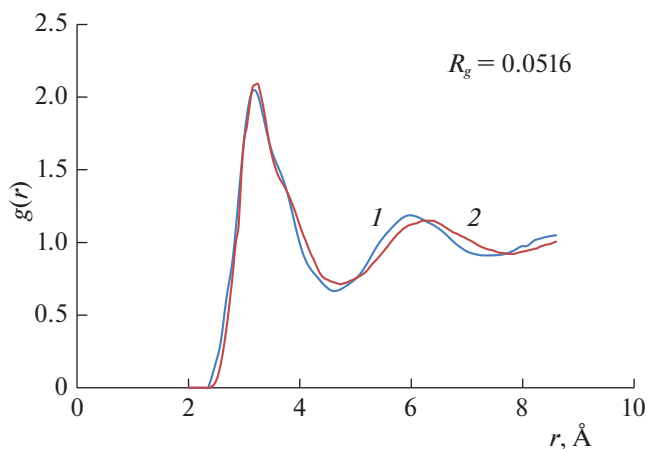


Рис. 1. Парные корреляционные функции ПКФ жидкого таллия при 1073 К и нормальном давлении. Метод МД; 1 — реальный таллий [16], 2 — модель **M0** с потенциалом ЕАМ **P0** [14].

делями *para*-таллия молекулярно-динамические модели жидкого или аморфного вещества, полученные из модели жидкого таллия вариацией межчастичного потенциала и температуры, но имеющие такую же, как у него, парную корреляционную функцию. Модель *para*-таллия **M1** с ПКФ реального жидкого таллия при 1073 К была построена при 1073 К алгоритмом Шоммерса. Этот алгоритм восстанавливает парный потенциал по заданной ПКФ. При этом удалось достигнуть очень низкой невязки $R_g = 0.0083$ между ПКФ моделей **M0** и **M1**. При такой невязке график ПКФ модели **M1** совпадает с графиком ПКФ модели **M0** (кривая 2 на рис. 1). Полученный парный потенциал **P1** (т.е. $\varphi(r)$, не ЕАМ!!) и силовая функция $F(r) = -d\varphi(r)/dr$ показаны на рис. 2.

Кроме модели **M1** *para*-таллия, для проверки теоремы **B** необходимо также построить модель аморфной фазы при $T = 0$ с парным потенциалом и с ПКФ, совпадающей с ПКФ моделей **M0** и **M1**. Модели аморфной фазы при $T = 0$ можно строить методом непрерывной статической релаксации (НСР) [17]. Этот метод похож на метод МД, но смещение атомов на каждом шаге МД проводится на одну и ту же величину Δr в направлении равнодействующей силы. Предлагавшиеся ранее алгоритмы (например, [18, 19]) не позволяли получить хорошее усреднение функции ПКФ.

Если просто применить потенциал **P1** и построить модель при $T = 0$ с плотностью модели **M1** 10.6827 г/см³ методом НСР, то получается модель аморфной фазы (**M2**) с очень высоким первым пиком ПКФ (рис. 3). Характерная рябь на ПКФ обусловлена недостаточным усреднением в методе статической релаксации.

Искомую модель **M3** при $T = 0$ с ПКФ моделей **M0–M1** можно построить с помощью *универсаль-*

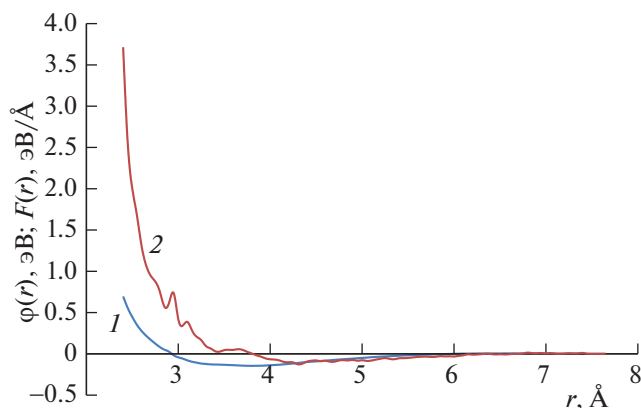


Рис. 2. Парный потенциал $\mathbf{P1}$ (1) и силовая функция $\mathbf{F1}(r) = -d(\mathbf{P1})/dr$ (2) модели $\mathbf{M1}$ пара-таллия, восстановленные алгоритмом Шоммера по ПКФ жидкого таллия при 1073 К. Невязка между ПКФ моделей $\mathbf{M0}$ и $\mathbf{M1}$ равна $R_g = 0.0083$.

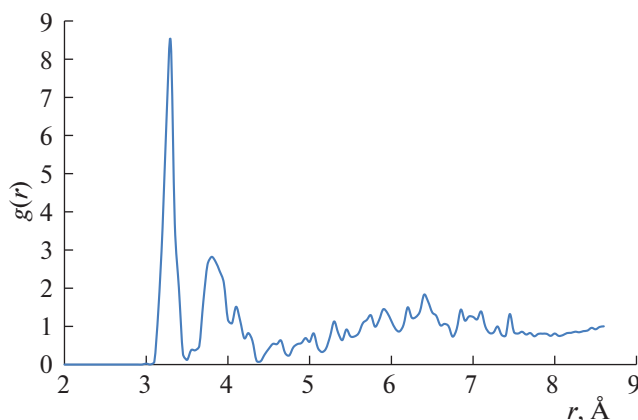


Рис. 3. ПКФ аморфного пара-таллия при $T = 0$. Модель $\mathbf{M2}$, потенциал $\mathbf{P1}$. Непрерывная статическая релаксация с шагом 0.01 \AA .

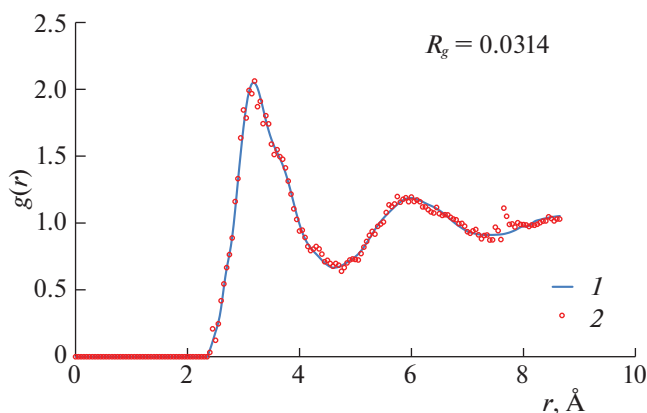


Рис. 4. ПКФ модели $\mathbf{M1}$ жидкого таллия при 1073 К (1), ПКФ модели $\mathbf{M3}$ аморфного пара-таллия при $T = 0$ (2). Невязка между ними равна $R_g = 0.0314$

ного алгоритма сравнения координационных чисел [13]. Он заключается в том, что для исходной модели $\mathbf{M1}$ рассчитываются средние числа соседей в координационных сферах с радиусами $r_m = m\Delta r$ ($m = 1, 2, 3, \dots, m_c$), где шаг $\Delta r = 0.05 \text{ \AA}$, $0 < r_m < r_c$, и радиус обрыва взаимодействия $r_c = 7.65 \text{ \AA}$. Для искомого модели $\mathbf{M3}$ такой расчет проводится на каждой итерации алгоритма. Обозначим эти числа соседей через $n_1(m)$ и $n_2(m)$, а парную силу, действующую на атом i со стороны атома j , через $F(r_{ij})$. Числа $n_1(m)$ гистограммы координационных чисел от времени не зависят. На каждом шаге универсального алгоритма таблица значений парной силы $F(r_m)$ модели $\mathbf{M3}$ корректируется по формуле:

$$\Delta F(r_m) = \alpha[n_2(m) - n_1(m)], \quad m = 1, 2, 3, \dots, m_c. \quad (9)$$

Коэффициент α подбирается так, чтобы добавки $\Delta F(r_m)$ были невелики. В итоге парная сила $F(r_m)$ на заданном межчастичном расстоянии увеличивается, если в сфере радиуса r_m число соседей модели $\mathbf{M3}$ больше, чем в модели $\mathbf{M1}$, и уменьшается в обратном случае. На каждой итерации алгоритма коррекция (9) выполняется на каждом расстоянии гистограммы r_m .

Шаг смещений атомов указанного алгоритма равнялся 0.01 \AA . Размер модели $\mathbf{M3}$ составлял 2000 атомов в основном кубе. Плотность модели равнялась 10.6827 г/см^3 . За 162 итерации была построена методом НСР модель $\mathbf{M3}$ аморфного пара-таллия при 0 К с невязкой между ее ПКФ и ПКФ жидкого таллия при 1073 К с той же плотностью (модели $\mathbf{M0-M1}$) всего $R_g = 0.0314$ (рис. 4). Ввиду малости R_g графики ПКФ моделей $\mathbf{M1}$ и $\mathbf{M3}$ практически совпадают.

На рис. 5 показан парный потенциал $\phi(r)$ модели $\mathbf{M3}$ пара-таллия при $T = 0$, рассчитанный интегрированием силовой функции $F(r) = -d\phi(r)/dr$. Назовем этот потенциал (парный) $\mathbf{P3}$. Следует учитывать, что рассчитанные при $T = 0$ силовая функция и потенциал определяются с точностью до умножения на любое положительное число [20].

ПРОВЕРКА СПРАВЕДЛИВОСТИ ТЕОРЕМЫ В В СЛУЧАЕ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Итак, построены модель жидкого пара-таллия ($\mathbf{M1}$) при 1073 К и плотности 10.6827 г/см^3 с парным потенциалом $\mathbf{P1}$ и модель аморфного пара-таллия ($\mathbf{M3}$) при $T = 0 \text{ К}$ с парным потенциалом $\mathbf{P3}$. ПКФ этих моделей практически совпадают с ПКФ жидкого таллия при 1073 К. Для проверки теоремы В следует провести моделирование жидкостей с гибридными потенциалами вида:

$$\phi = \phi_1 + \lambda\phi_3(r), \quad (10)$$

где ϕ_1 — парный потенциал модели жидкого пара-таллия $\mathbf{M1}$, а $\phi_3(r)$ — парный потенциал $\mathbf{P3}$ аморф-

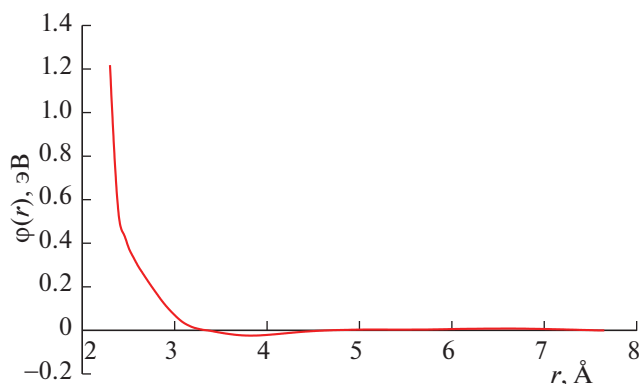


Рис. 5. Парный потенциал **P3** модели аморфного пара-таллия при $T=0$ (модель **M3**), чья ПКФ совпадает с ПКФ жидкого таллия при 1073 К.

ного пара-таллия (модель **M3**), восстановленный универсальным алгоритмом при 0 К и показанный на рис. 5. Расчеты проводили методом МД на моделях размером 2000 атомов в основном кубе при постоянной температуре 1073 К и плотности 10.6827 г/см³. Применяли алгоритм Л. Верле. Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что невязка между ПКФ модели **M4** с гибридным потенциалом и ПКФ модели с $\lambda = 0$ (т.е. с ПКФ модели **M1**) остается очень низкой даже при $\lambda = 10$, хотя энергия при этом уже на 20% выше, чем при $\lambda = 0$. С ростом λ коэффициент самодиффузии очень слабо убывает. На рис. 6 показана ПКФ **M4** модели с $\lambda = 10$.

Это означает, что теорема **B** выполняется вплоть до $\lambda \sim 10$. При более высоких значениях λ теоремы **A** и **B** уже не выполняются.

ПРОВЕРКА СПРАВЕДЛИВОСТИ ТЕОРЕМЫ В В СЛУЧАЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ЕАМ

В этом случае гибридный потенциал может включать потенциал ЕАМ **P0** модели жидкого таллия **M0** при 1073 К и потенциал **P3** модели **M3**. Построение моделей **M5** с потенциалами

$$\phi = \phi_{\text{ЕАМ}} + \lambda\phi_3(r) \quad (11)$$

проводили методом МД при 1073 К и плотности 10.6827 г/см³. При этом в качестве $\phi_{\text{ЕАМ}}$ выбрали потенциал ЕАМ модели таллия **M0** из [14]. Потенциал $\phi_3(r)$ выбрали так же, как в предыдущем случае (10). Модели содержали по 2000 атомов в основном кубе. При расчете невязок в качестве исходной выбрали ПКФ модели **M0** жидкого таллия при 1073 К. Результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при увеличении λ вплоть до ~ 10 невязки R_g между ПКФ моделей **M0** и **M5** невелики, т.е. парная корреляционная функция таллия практически не изменяется (см. рис. 7), хотя давление и энергия заметно увеличиваются,

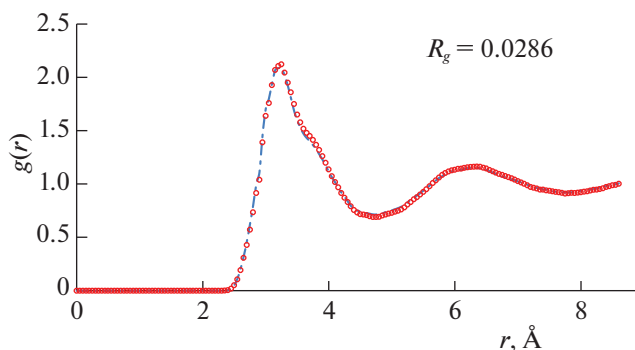


Рис. 6. ПКФ модели с гибридным потенциалом (10) при $\lambda = 10$. Штриховая линия – модель **M1** с парным потенциалом **P1**. Маркеры – модель **M4** с потенциалом (10). При невязке $R_g = 0.0286$ два графика ПКФ практически сливаются.

а коэффициент самодиффузии убывает. Это означает, что выполняются теоремы **A** и **B**. При более высоких значениях λ теоремы **A** и **B** перестают выполняться.

Таким образом, при не слишком высоких значениях λ жидкости и аморфные системы с потенциалами ЕАМ ведут себя в отношении теоремы **B** аналогично системам с парными потенциалами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно обсудить причины такого согласия между системами с парным и многочастичным характером межчастичного взаимодействия. Объединим уравнения (1) и (2) ЕАМ:

$$U = \sum_i \Phi \left[\sum_{j \neq i} \psi(r_{ij}) \right] + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}). \quad (12)$$

Таблица 1. Модели пара-таллия **M4** с гибридными парными потенциалами (10); температура 1073 К, плотность 10.6827 г/см³ (p – давление, E – полная энергия, D – коэффициент самодиффузии)

λ	R_g	p , ГПа	$-E$, кДж/моль	$D \times 10^5$, см ² /с
0	0.0000	-0.0576	61.99	6.03
0.2	0.0054	-0.0381	61.78	6.27
0.4	0.0051	-0.0234	61.50	6.05
0.7	0.0054	0.0131	61.10	5.86
1.0	0.0054	0.0444	60.71	5.97
2.0	0.0074	0.1471	59.34	6.00
5.0	0.0164	0.4288	55.40	5.92
10.0	0.0286	0.9391	48.70	5.84
20.0	0.0546	1.9444	35.44	5.53

Таблица 2. Модели **M5** пара-таллия с гибридными потенциалами (11), температура 1073 К, плотность 10.6827 г/см³ (p – давление, E – энергия, D – коэффициент самодиффузии)

λ	R_g	p , ГПа	$-E$, кДж/моль	$D \times 10^5$, см ² /с
0	0.0047	0.0040	148.74	5.90
0.2	0.0059	0.0130	148.49	6.18
0.4	0.0069	0.0423	148.22	6.27
0.7	0.0050	0.0601	147.88	5.83
1.0	0.0060	0.0854	147.44	5.81
2.0	0.0076	0.1799	146.14	5.86
5.0	0.0137	0.4629	142.13	6.08
10.0	0.0256	0.9543	135.43	5.71
20.0	0.0495	1.9129	122.08	5.21

Предположим, что потенциал погружения всех атомов одинаков и равен просто числу, зависящему от температуры, т.е. $\Phi(\rho) = a_0(T)$. Тогда при данной температуре

$$U = \sum_{i < j} [2a_0(T)\psi(r_{ij}) + \varphi(r_{ij})]. \quad (13)$$

Видно, что в этом случае взаимодействие оказывается парным с зависящим от температуры эффективным парным потенциалом $\varphi_{\text{eff}}(r) = 2a_0(T)\psi(r) + \varphi(r)$, так что теорема **B** должна выполняться. В реальности потенциал погружения зависит от ρ , но важно, что в жидких металлах при не очень низких плотностях разброс значений ρ от атома к атому обычно невелик. Например, в жидком таллии при 1073 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 0.949 \pm 0.083$ [14].

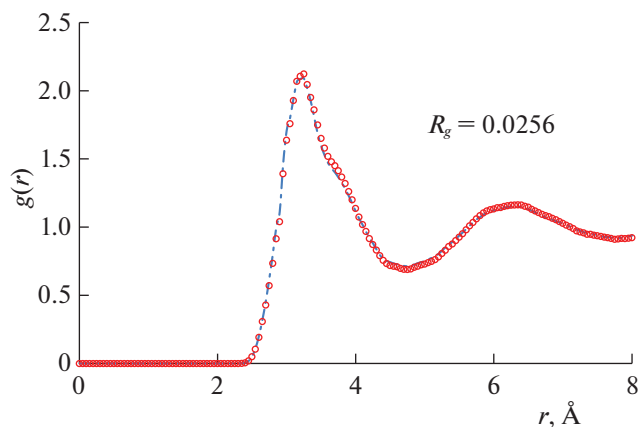


Рис. 7. ПКФ модели **M5** с гибридным потенциалом (11) при $\lambda = 10$. Штриховая линия – модель **M0** с потенциалом **EAM P0**. Маркеры – модель с потенциалом (11). При невязке $R_g = 0.0256$ две ПКФ практически сливаются.

В жидком индии при 433 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 1.000 \pm 0.053$ [21]. В жидком натрии при 378 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 1.001 \pm 0.072$ [22]. С ростом температуры и уменьшением плотности стандартное отклонение (разброс) значений ρ атомов от среднего $\langle \rho \rangle$ модели увеличивается. Например, в жидком таллии при 3000 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 0.590 \pm 0.154$ [14]. С ростом давления, наоборот отклонение убывает. В случае жидкого таллия при $\langle \rho \rangle > 0.93$ и 588 К потенциал погружения равен $\Phi(\rho) = -1.000 + 1.02844(\rho - 1)^2$ [14], т.е. мало отличается от единицы, и мы приходим к выражению (13). В этом и заключается причина выполнимости теоремы **B** для жидких металлов с потенциалами **EAM**.

Более заметные отклонения от теорем **A** и **B** следует ожидать в состояниях жидкости с более широким разбросом значений эффективной электронной плотности, т.е. при повышенных температурах и пониженных плотностях. Например, в случае модели таллия при 3000 К и близком к нулю давлении $\langle \rho \rangle = 0.5905 \pm 0.1538$ [14]. При таком широком разбросе величин ρ_i теорема **B** может перестать выполняться при меньших значениях λ .

Возвращаясь к универсальному алгоритму, следует иметь в виду, что задача построения модели аморфной фазы при $T = 0$ с заданной ПКФ не всегда имеет решение. Например, в случае модели таллия при 3000 К не удается построить указанным алгоритмом аморфную модель при $T = 0$ с ПКФ жидкого таллия при 3000 К. Плотность таллия при 3000 К и близком к нулю давлении равна 6.676 г/см³ и составляет всего 62.5% от плотности при 1073 К [14]. Поэтому, если бы такую модель удалось построить, то она была бы сильно растянута, имела бы отрицательное давление и оказалась бы неустойчивой относительно образования в ней внутренних полостей. Модель же с иной плотностью не отвечала бы условиям теорем **A** и **B** – идентичности плотностей и структуры моделей с исходным и гибридным потенциалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Ростехиздат, 1946.
2. Физика простых жидкостей. Статистическая теория. Пер. с англ. Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1971.
3. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978.
4. Hansen J.-P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. Univ. Cambridge. Academic Press, 2006.
5. Кунн Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.

6. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
7. *Daw M.S., Baskes M.I.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
8. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 543.
9. *Johnson M.D., Hutchinson P., March N.H.* // Proc. Roy. Soc. (L). A. 1964. V. 282. P. 283.
10. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1621.
11. *Belashchenko D.K.* Liquid Metals. From Atomistic Potentials to Properties, Shock Compression, Earth Core and Nanoclusters. Nova Science Publ., 2018.
12. *Schottmers W.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
13. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 483.
14. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2022. Т. 96. № 3. С. 390.
15. *Norman G.E., Stegailov V.V.* // Math. Models and Computer Simulations. 2013. V. 5. № 4. P. 305.
16. *Waseda Y.* The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
17. *Белащенко Д.К.* // Физ. мет. и металловед. 1985. Т. 60. № 6. С. 1076.
18. *Bennet Ch.H.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. С. 2727.
19. *Boudreaux D.S., Gregor J.M.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 1. P. 152.
20. *Белащенко Д.К.* // Физ. мет. и металловед. 1987. Т. 63. № 4. С. 665.
21. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
22. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 1. С. 80.