

УДК 538.9

ПОЛУАНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СРЕДНЕСФЕРИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ: ПРИМЕНЕНИЕ К РАСЧЕТУ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ В МОДЕЛИ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ

© 2009 г. Н. Э. Дубинин, В. В. Филиппов, академик Н. А. Ватолин

Поступило 31.03.2009 г.

Рассмотрим однокомпонентную однородную модельную жидкость со следующим межатомным сферически-симметричным парным потенциалом:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \phi(r), & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (1)$$

где σ – диаметр твердого остова (hard core – HS). Независимо от вида $\phi(r)$ для потенциала (1) всегда справедливо равенство

$$g(r) = 0, \quad r < \sigma, \quad (2)$$

где $g(r)$ – парная функция распределения.

Описание всех структурных характеристик системы в аналитическом виде было осуществлено только для частного случая потенциала (1) – при $\phi(r) = 0$, что соответствует потенциалу твердых сфер (hard spheres – HS) $\varphi_{\text{HS}}(r)$ в работах [1, 2] в приближении Перкуса–Йевики [3]. Прямая корреляционная функция системы HS $c_{\text{HS}}(r)$ в этом случае записывается следующим образом [1, 2]:

$$c_{\text{HS}}(r) = \begin{cases} a_0 + a_1 \left(\frac{r}{\sigma}\right) + a_3 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3, & r < \sigma, \\ 0, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (3)$$

где a_0, a_1, a_3 – коэффициенты, зависящие от плотности упаковки $\eta = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6}$, ρ – средняя атомная плотность системы.

В данной работе мы предлагаем аналитическое выражение для прямой корреляционной функции

$c(r)$ системы с потенциалом (1) при $r < \sigma$ в общем виде:

$$c(r) = \sum_m d_m \left(\frac{r}{\sigma}\right)^m, \quad r < \sigma, \quad (4)$$

где d_m – коэффициенты, $m = 0, 1, \dots$

С учетом (3) выражение (4) можно записать следующим образом:

$$c(r) = c_{\text{HS}}(r) + \Psi(r), \quad r < \sigma, \quad (5)$$

где

$$\Psi(r) = \begin{cases} 0, & n = 0, \\ \sum_{m=1}^n b_{m-1} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{m-1}, & n > 0, \end{cases} \quad (6)$$

b_{m-1} – коэффициенты, n – количество членов в разложении $\Psi(r)$.

Предложенное выражение (5) совместно с (2) может быть использовано вместо уравнения Орнштейна–Цернике (OZ) в прямом пространстве [4] при решении какого-либо из приближенных уравнений теории жидкости. Точность решения будет определяться точностью используемого приближенного уравнения и количеством членов в разложении прямой корреляционной функции внутри остова. Всегда будет существовать такое n , при котором будет достигаться полное совпадение решения с численным решением OZ для данного приближенного уравнения.

Рассмотрим применение данного подхода к простейшему, с математической точки зрения, из таких уравнений – среднесферическому приближению [5] (mean spherical approximation – MSA). В этом случае прямая корреляционная функция системы с потенциалом (1) запишется следующим образом:

*Институт металлургии
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург*

*Екатеринбургское высшее артиллерийское
командное училище (Военный институт)*

$$c(r) = \begin{cases} c_{\text{HS}}(r) + \Psi(r), & r < \sigma, \\ -\beta\phi(r), & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (7)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

При $n = 0$ выражение (7) принимает вид

$$c(r) = \begin{cases} c_{\text{HS}}(r), & r < \sigma, \\ -\beta\phi(r), & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (8)$$

Выражение (8) есть приближение случайных фаз [6, 7] (random phase approximation – RPA), примененное к HS-потенциалу. При использовании RPA парная функция распределения имеет большие нефизичные осцилляции внутри HS, т.е. в рамках (8) нарушается выполнение условия (2). В нашем подходе данное условие удовлетворяется путем подбора значений коэффициентов в (6). Отметим, что решение, совпадающее, как и наше, с численным OZ-MSA-решением, может быть получено также в рамках оптимизированного приближения случайных фаз [8] (optimized RPA – ORPA). К жидкости с потенциалом прямоугольной ямы ORPA было применено в работе [9].

Из выражения (7) получаем фурье-образ прямой корреляционной функции $c(q)$ в аналитическом виде

$$c(q) = \begin{cases} c_{\text{HS}}(q) - \beta\phi(q), & n = 0, \\ c_{\text{HS}}(q) - \beta\phi(q) + \Psi(q), & n > 0, \end{cases} \quad (9)$$

$$\Psi(q) = \frac{4\pi}{q^3} \left\{ \sum_{m=1}^{n+1} x^{2-m} \frac{\partial^m \sin x}{\partial x^m} \sum_{l=0}^{n-1} b_l \prod_{k=0}^{m-2} (l+1-k) + \sum_{m=1}^{n/2} \frac{(-1)^{m+1} (2m)! b_{2m-1}}{x^{2m-1}} \right\}, \quad (10)$$

где $c_{\text{HS}}(q)$, $\phi(q)$ и $\Psi(q)$ – фурье-образы функций $c_{\text{HS}}(r)$, $\phi(r)$ и $\Psi(r)$ соответственно, $x = q\sigma$. Выражение (10) приводится для четных значений n (в общем виде не получено).

В длинноволновом пределе выражение (9) принимает вид

$$c(q=0) = \begin{cases} c_{\text{HS}}(q=0) - \beta\phi(q=0), & n = 0, \\ c_{\text{HS}}(q=0) - \beta\phi(q=0) - 4\pi\sigma^3 \sum_{m=1}^n \frac{b_{m-1}}{m+2}, & n > 0. \end{cases} \quad (11)$$

Парная функция распределения рассчитывается численно по известному соотношению

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq, \quad (12)$$

где $S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)}$ – структурный фактор.

Соблюдение условия (2) достигается путем минимизации суммы квадратов $g(r)$, взятых в пяти точках, равномерно распределенных по r на интервале $r < \sigma$. В процессе данной процедуры определяются значения коэффициентов b_m .

Исходя из структурных характеристик, можно рассчитывать термодинамические свойства выбранной модельной жидкости, в частности, внутреннюю энергию на атом E и изотермическую сжимаемость χ_T :

$$E = \frac{3}{2\beta} + 2\pi\rho \int_0^\infty \phi(r)g(r)r^2 dr, \quad (13)$$

$$\chi_T = \frac{\beta S(0)}{\rho}. \quad (14)$$

Предложенный численно-аналитический формализм применен ниже к потенциалу прямоугольной ямы (square well – SW). Затем данный MSA-SW-подход используется для расчета структурных факторов жидких металлов на примере жидкого натрия.

РАСЧЕТ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ С ПОТЕНЦИАЛОМ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ

Парный потенциал в модели прямоугольной ямы $\phi_{\text{SW}}(r)$ имеет следующий вид:

$$\phi_{\text{SW}}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \varepsilon, & \sigma \leq r < \lambda\sigma, \\ 0, & r \geq \lambda\sigma, \end{cases} \quad (15)$$

где σ , $\varepsilon (< 0)$, λ – параметры SW: ε и $\sigma(\lambda - 1)$ – глубина и ширина ямы соответственно. При $\varepsilon = 0$ либо при $\lambda = 1$ $\phi_{\text{SW}}(r)$ становится идентичным $\phi_{\text{HS}}(r)$.

Соответственно, из (1) и (15)

$$\phi_{\text{SW}}(r) = \begin{cases} \varepsilon, & r < \lambda\sigma, \\ 0, & r \geq \lambda\sigma. \end{cases} \quad (16)$$

В обратном пространстве

$$\phi_{\text{SW}}(q) = 4\pi\varepsilon \left[\sin(\lambda x) - \sin x - \lambda x \cos(\lambda x) + x \cos x \right] \frac{1}{q^3}. \quad (17)$$

Таблица 1. Изотермическая сжимаемость χ_T и внутренняя энергия на атом E системы с потенциалом прямоугольной ямы при $\lambda = 1.5$

Параметры системы	Свойство	$n = 0$	$n = 2$	$n = 4$	$n = 6$	Данные [10]
$\rho\sigma^3 = 0.1, \epsilon\beta = -0.1$	$\frac{\beta}{\rho\chi_T}$	1.414	1.401	–	–	1.400
	$\frac{E}{\epsilon}$	–0.572	–0.571	–	–	–0.571
$\rho\sigma^3 = 0.5, \epsilon\beta = -0.1$	$\frac{\beta}{\rho\chi_T}$	7.320	6.955	6.971	–	7.030
	$\frac{E}{\epsilon}$	–3.465	–3.383	–3.389	–	–3.388
$\rho\sigma^3 = 0.5, \epsilon\beta = -0.5$	$\frac{\beta}{\rho\chi_T}$	5.330	3.609	3.960	4.068	4.032
	$\frac{E}{\epsilon}$	–4.100	–3.595	–3.658	–3.657	–3.637

В длинноволновом пределе $\phi_{sw}(q)$ записывается как

$$\phi_{sw}(q = 0) = 4\pi\sigma^3\epsilon(\lambda^3 - 1). \quad (18)$$

Данную модельную жидкость удобно исследовать в терминах безразмерных величин приведенной плотности $\rho\sigma^3$ и приведенной обратной температуры $\epsilon\beta$.

Результаты расчета термодинамических свойств показывают (табл. 1), что чем больше значения $\rho\sigma^3$ и $|\epsilon\beta|$, тем больше членов в разложении (6) необходимо использовать для достижения совпадения получаемых результатов с результатами числен-

ного OZ–MSA-интегрирования [10]. На рис. 1 показана зависимость $g(r)$ от количества коэффициентов n для SW-жидкости с $\rho\sigma^3 = 0.5, \epsilon\beta = -0.1$ и $\lambda = 1.5$. Видно, что равенство $g(r)$ нулю внутри остова практически достигается для данного набора значений параметров, начиная с $n = 2$.

РАСЧЕТ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА ЖИДКОГО НАТРИЯ В МОДЕЛИ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ

Ранее модель прямоугольной ямы использовалась для количественного изучения жидких металлов только в рамках RPA. Впервые такой подход был предложен в работе [11] и применен к расчету структурных характеристик жидких ртути и алюминия. Структурный фактор и транспортные свойства жидкого натрия рассчитывались данным методом в работе [12]. Силбертом и Янгом [13] вычислялись структурные факторы жидких металлов, имеющих плечо на первом пике структурного фактора (при этом значения ϵ полагали положительными).

В данной работе объектом исследования выбран жидкий натрий при температуре 373 К. Значения σ (6.1027 а.е.) и ρ (0.003621 а.е.) взяты из работы [14], где они были получены при расчете термодинамических свойств жидкого натрия вариационным методом с HS-системой сравнения в сочетании с модельным псевдопотенциалом Анималу–Хейне. Количество коэффициентов в разложении $c(r)$ берется равным шести.

На рисунке 2 показаны зависимости структурного фактора от глубины SW при постоянной ширине $\lambda = 1.557$ (а) и от ширины SW при постоянной глубине $\epsilon = -0.001$ а.е. (б). Результаты расчета

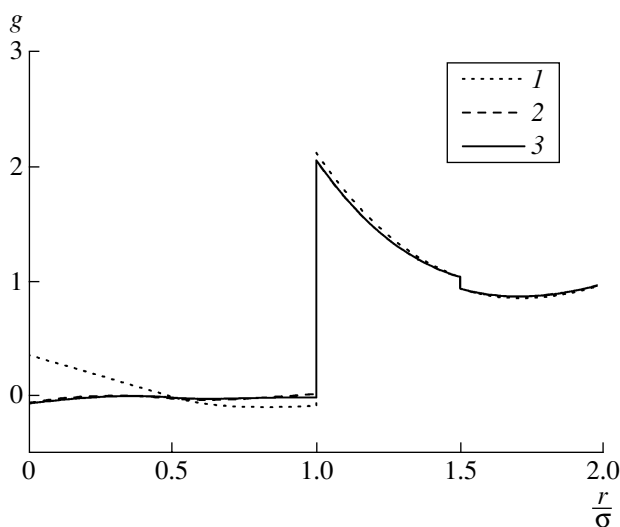


Рис. 1. Парная корреляционная функция системы с потенциалом прямоугольной ямы при $\lambda = 1.5, \rho\sigma^3 = 0.5, \epsilon\beta = -0.1$ в зависимости от количества коэффициентов $n = 0$ (1), 2 (2), 4 (3).

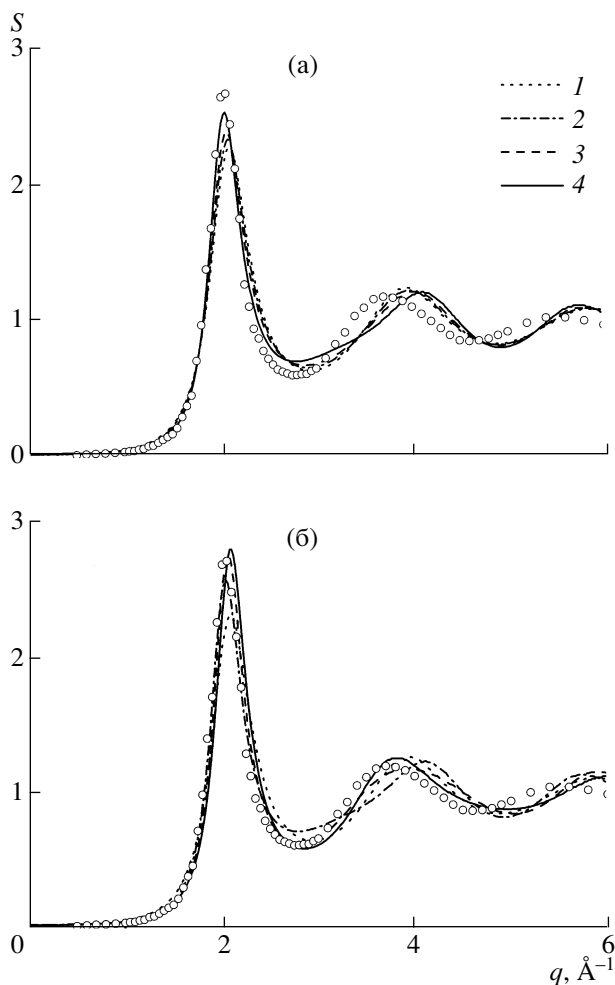


Рис. 2. Структурный фактор жидкого натрия при $T = 373$ К при постоянной ширине SW в зависимости от ее глубины (а) и при постоянной глубине в зависимости от ширины (б) в сравнении с $S_{\text{HS}}(q)$ и с $S_{\text{экс}}(q)$. а: 1 – $S_{\text{HS}}(q)$; 2 – $\lambda = 1.557$, $\varepsilon = -0.00025$ а.е.; 3 – $\lambda = 1.557$, $\varepsilon = -0.0005$ а.е.; 4 – $\lambda = 1.557$, $\varepsilon = -0.001$ а.е.; б: 1 – $S_{\text{HS}}(q)$, 2 – $\lambda = 1.557$, $\varepsilon = -0.001$ а.е.; 3 – $\lambda = 1.47$, $\varepsilon = -0.001$ а.е.; 4 – $\lambda = 1.4$, $\varepsilon = -0.001$ а.е. Точки – $S_{\text{экс}}(q)$.

сравниваются с экспериментальным структурным фактором $S_{\text{экс}}(q)$ [15] и с полученным нами при тех же входных данных $S_{\text{HS}}(q)$. Из рис. 2а видно, что высота первого пика структурного фактора с увеличением глубины SW при постоянном λ , возрастая, приближается к экспериментальному значению. При этом положение второго пика структурного фактора удаляется от экспериментально-

го. При фиксированном значении $\varepsilon = -0.001$ а.е. (рис. 2б) с уменьшением ширины SW до 1.4σ согласие с экспериментом улучшается как для первого, так и для второго пиков.

Таким образом, варьируя значения ширины и глубины прямоугольной ямы, можно добиться хорошего согласия расчетного структурного фактора жидкого металла с экспериментальным при конечных ненулевых значениях данных параметров. Поэтому целесообразно использовать в дальнейшем модель SW как систему сравнения при расчетах структурных и термодинамических характеристик металлических расплавов в подходе совместного использования теории псевдопотенциала и вариационного метода термодинамической теории возмущений.

Работа поддержана грантами РФФИ 08–03–00992 и НШ 4751.2008.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wertheim M.S. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. № 8. P. 321–323.
2. Thiele E. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 474–479.
3. Percus J.K., Yevick G.Y. // Phys. Rev. 1958. V. 110. № 1. P. 1–13.
4. Ornstein L.S., Zernike F. // Proc. Acad. Sci. 1914. V. 17. P. 793.
5. Lebowitz J.L., Percus J.K. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 1. P. 251–258.
6. Woodhead-Galloway J., Gaskell T., March N.H. // J. Phys. C. 1968. Ser. 2. V. 1. P. 271–285.
7. Andersen H.C., Chandler D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 4. P. 1497–1504.
8. Andersen H.C., Chandler D., Weeks J.D. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 8. P. 3812–3823.
9. Kahl G., Hafner J. // Phys. and Chem. Liquids. 1982. V. 12. P. 109–134.
10. Smith W.R., Henderson D., Tago Y. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 11. P. 5308–5316.
11. Gopala Rao R.V., Murthy A.K.K. // Phys. status solidi B. 1974. V. 66. P. 703–707.
12. Sharma R.V., Sharma K.S. // Physica A. 1977. V. 89. P. 213–218.
13. Silbert M., Young W.H. // Phys. Lett. A. 1976. V. 58. № 7. P. 469–470.
14. Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N.A. // Thermochim. acta. 1998. V. 316. P. 123–129.
15. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.