

УДК 538.9

© 2011 г. В. А. Крашанинин¹, А. А. Юрьев, Е. А. Юрьев**РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Предложенный ранее оригинальный первопринципный псевдопотенциал, основанный на методе ортогонализированных плоских волн, в сочетании с вариационным подходом применится для расчета термодинамических свойств жидких металлов. Численные результаты получены для чистых Li, Na, K и сплава Na–K. Теоретические результаты сравниваются с опытными и обсуждаются возможные причины расхождения.

Ключевые слова: псевдопотенциал из первых принципов, жидкие щелочные металлы, вариационный метод, термодинамические свойства.

В последнее время основные успехи в описании конденсированного состояния вещества на основе электронной теории связаны с двумя методами: функционала электронной плотности (ФЭП) и псевдопотенциала (ПП). В приближении ФЭП удается выразить полную энергию основного состояния, используя систему самосогласованных уравнений для электронной плотности. Приближение ПП позволяет корректно описывать состояния электронов проводимости, считая, что волновые функции внутренних оболочек ионных остовов в металле и в изолированном ионе совпадают (приближение замороженного остова). Использование псевдопотенциала вместо полного потенциала значительно упрощает расчеты, при этом псевдоволновая функция валентных электронов разлагается по выбранному базису и далее решается самосогласованная задача в одноэлектронном приближении.

Указанные подходы не используют никаких подгоночных параметров, и их можно считать первопринципными. Они применяются для описания многих типов веществ и их соединений в кристаллическом состоянии, при расчете поверхностных характеристик, свойств кластеров и сложных многоатомных молекул, а также неупорядоченных систем (жидкие, аморфные металлы и др.) [1, 2]. Тем не менее таких работ применительно к жидким металлам не так много и остается много нерешенных проблем, в том числе не построено точной количественной теории для описания свойств и различных структурных характеристик рассматриваемых систем из первых принципов. В случае применения указанных методов для изучения металлов удастся корректно описать систему электронов проводимости. При этом взаимодействие электронов с ионами задается с помощью псевдопотенциала, а для вычисления межэлектронного взаимодействия с учетом обменно-корреляционных эффектов используется формализм функционала электронной плотности. Подчеркнем, что выбор приближения для обменно-корреляционного потенциала играет решающую роль.

В большинстве работ в настоящее время используются так называемые нормосохраняющие псевдопотенциалы, обладающие хорошей переносимостью на различные системы [1, 3]. Применение их к кристаллическим телам требует использования того или иного метода расчета зонной структуры, а для полного самосогласованного описания структурно-неупорядоченного конденсированного состояния (жидкого, аморфного

¹krash@ural.ru.

и т.д.) требуется использовать, например, метод квантовой молекулярной динамики. Сложность этих подходов заключается в необходимости проведения очень трудоемких компьютерных вычислений с использованием параллельных вычислений.

Другой традиционный подход, который применяется в настоящей работе, основан на использовании теории возмущений до второго порядка по псевдопотенциалу для решения уравнения Шредингера. Проведенные нами ранее расчеты показали [4], что использование нормосохраняющего ПП [3] в рамках второго порядка теории возмущений не приводит к разумным результатам. Более систематически лучшие результаты показывает первопринципный подход, предложенный в [5].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящей работе оригинальный первопринципный псевдопотенциальный подход, развитый в [5], применяется для изучения термодинамических свойств жидких щелочных металлов. Ранее этот метод использовался лишь для расчета свойств щелочных металлов в кристаллическом состоянии и привел к хорошему описанию их энергии связи, объемного модуля упругости, равновесного атомного объема, стабильности кристаллических структур при 0 К. Он основан на ОПВ-методе [6], который для решения уравнения Шредингера позволяет применить теорию возмущений с точностью до второго порядка по псевдопотенциалу и, в отличие от метода модельного псевдопотенциала, не использует никаких подгоночных параметров. Использование теории возмущений до второго порядка позволяет ввести эффективное парное межатомное взаимодействие и далее применять подходы, развитые для жидкостей, которые позволяют вычислить практически любые свойства.

Псевдоволновое уравнение Шредингера для электронов проводимости имеет вид

$$H_{ps}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i = (T + W)\varphi_i, \quad (1)$$

где H_{ps} и φ_i называют псевдогамильтонианом, действующим на электроны проводимости, и их псевдоволновыми функциями, соответственно, а W — псевдопотенциалом. Отметим, что преобразование истинного уравнения Шредингера в псевдоволновое является точным [7]. Там же показано, что собственные значения ε_i псевдоволнового уравнения (1) точно совпадают с собственными значениями истинного уравнения Шредингера E_i для электронов проводимости, но не для остовных электронов, что нас не интересует, поскольку их собственные значения вычисляются отдельно. При этом псевдоволновые функции φ_i связаны с истинными волновыми функциями ψ_i соотношением [8]

$$\psi_i = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(i)(1 - P)|\mathbf{k}\rangle = (1 - P)\varphi_i, \quad (2)$$

где $|\mathbf{k}\rangle$ есть плоская волна. Кроме того,

$$\varphi_i = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(i)|\mathbf{k}\rangle. \quad (3)$$

Псевдопотенциал имеет вид

$$W = V + \sum_{n,t_n} (\varepsilon - E_{n,t_n})|n,t_n\rangle\langle n,t_n|, \quad (4)$$

где V — истинный потенциал в системе; ε — энергия состояния электронов проводимости (соответствует ε_i); индекс n нумерует ионные остовы в системе, индекс t_n — остовные состояния n -го ионного остова; E_{n,t_n} — энергии остовных состояний. Существует теорема о компенсации [9], которая показывает, что как псевдопотенциал, так и его матрич-

ные элементы (в случае локального потенциала они являются аналогом псевдопотенциала в обратном пространстве, обычно записываемым в виде $W(\mathbf{q})$) представляют собой малые величины. Потенциал V действует на электроны проводимости и имеет вид

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M v_m^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \cdot \zeta_m(\mathbf{r}_n) + V_{\text{scr}}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Здесь N – число ионов в системе; $v_m^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ – незранированный потенциал ионного остова сорта m в положении \mathbf{r}_n ; $\zeta_m(\mathbf{r}_n)$ есть вероятность занятия точки с координатой \mathbf{r}_n ионом сорта m (0 или 1); V_{scr} – экранирующий потенциал, создаваемый электронами проводимости и вычисляемый с использованием истинной, в отличие от ранее используемых подходов, а не псевдоволновой плотности электронов проводимости [5]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{A(\mathbf{k})}, \quad (6)$$

где $A(\mathbf{k})$ – нормирующий множитель; $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – истинные волновые функции электронов проводимости.

Отличие применяемого здесь метода от подхода Харрисона [6] состоит в том, что при использовании истинных волновых функций электронов проводимости не возникает понятий эффективной валентности и ортогонализационной дырки, вычисление плотности распределения заряда которой вызывает известные затруднения. Использование истинных волновых функций электронов проводимости позволяет также корректно учесть сдвиги энергий остовных электронов, обусловленные их взаимодействием с потенциалом, создаваемым распределением заряда электронов проводимости:

$$\Delta\varepsilon_{n,t_n} = \Omega_0 \sum_{\mathbf{q}} |S(\mathbf{q})|^2 \rho_{n,t_n}^*(\mathbf{q}) v_{\text{scr}}(\mathbf{q}), \quad (7)$$

где Ω_0 – атомный объем; $S(\mathbf{q})$ – структурный фактор; $\rho_{n,t_n}(\mathbf{q})$ – фурье-компоненты распределения плотности заряда рассматриваемых электронов; $v_{\text{scr}}(\mathbf{q})$ – формфактор экранирующего потенциала.

Полная энергия связи металла в рассматриваемом приближении имеет стандартный вид

$$E = E_{\text{kin}} + U, \quad U = E_{\text{fe}} + E_{\text{bs}} + E_{\text{es}}. \quad (8)$$

Здесь $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T$ есть кинетическая энергия; U – потенциальная энергия, в которой первое слагаемое представляет собой энергию электронов, не зависящую от структуры системы, включает в себя нулевой и первый порядок теории возмущений, второе слагаемое – так называемую энергию зонной структуры и третье – электростатическую энергию. Выражения для этих вкладов приведены в работе [10] для чистых металлов, аналогичный вид они имеют и для бинарных систем. Только два последних вклада зависят от структуры. Для кристаллического состояния достаточно просуммировать все вклады по векторам обратной решетки, а для жидкого состояния необходимо провести усреднение по всем возможным конфигурациям в структурно-зависящих вкладах. Это приводит к появлению в электростатической энергии и энергии зонной структуры структурных факторов, отражающих парные корреляции в расположении атомов. Здесь и далее все выражения приводятся в расчете на один атом.

Расчет термодинамических свойств проводили по стандартной схеме, используя термодинамическую теорию возмущений с системой твердых сфер (ТС) в качестве системы сравнения для однокомпонентных [11] и двухкомпонентных [12] систем.

В этом подходе свободная энергия Гельмгольца жидкого металла F удовлетворяет неравенству Гиббса–Боголюбова

$$F \leq F_0 + \langle U_1 \rangle_0. \quad (9)$$

Здесь F_0 – свободная энергия Гельмгольца системы сравнения; U_1 – возмущение (угловые скобки с нижним индексом означают усреднение по системе сравнения):

$$U_1 = U - U_0, \quad (10)$$

где U – потенциальная энергия всей системы, а U_0 – потенциальная энергия системы сравнения, в качестве которой используется система ТС. Свободная энергия системы твердых сфер есть

$$F_0 = \frac{3}{2} k_B T + U_{\text{ТС}} - TS_{\text{ТС}}, \quad (11)$$

где T – абсолютная температура; S – энтропия, а нижний индекс ТС указывает, что структурный фактор и энтропия берутся для системы твердых сфер, для которых существуют простые аналитические выражения [12–15]. Для системы твердых сфер потенциальная энергия точно равна нулю $U_{\text{ТС}} \equiv 0$. Единственным свободным параметром в этой модели является плотность упаковки твердых сфер, которая определяется из условия минимума свободной энергии F . Для двойной системы имеется два диаметра твердых сфер и соответственно минимизацию следует проводить по двум параметрам. Таким образом, мы минимизируем правую часть выражения (9), чтобы получить наилучшую оценку сверху для свободной энергии, которая теперь записывается в виде

$$F = \frac{3}{2} k_B T + E_{\text{fe}} + E_{\text{bs}} + E_{\text{es}} - TS_{\text{ТС}}. \quad (12)$$

Для энтропии системы твердых сфер было использовано следующее выражение [15]:

$$S_{\text{ТС}} = S_{\text{gas}} + S_{\text{c}} + S_{\eta} + S_{\sigma}. \quad (13)$$

Здесь S_{gas} – энтропия идеального газа; S_{c} – энтропия идеального раствора; S_{η} – вклад, зависящий от плотности упаковки; S_{σ} – вклад, обусловленный различием в размерах диаметров твердых сфер σ_{ii} ;

$$S_{\text{gas}} = k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\Omega_0 \left(\frac{M_1^{c_1} M_2^{c_2} k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (14)$$

($M_i^{c_i}$ – масса иона i -го компонента, а c_i – концентрация i -компонента);

$$S_{\text{c}} = -k_B (c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2); \quad (15)$$

$$S_{\eta} = k_B \left[\ln(1 - \eta) + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{(1 - \eta)^2} \right) \right] \quad (16)$$

Таблица

Рассчитанные термодинамические свойства чистых жидких металлов вблизи температуры плавления
(до черты – расчет, после черты – эксперимент)

Металл	$T_{пл}, K$	Ω , а.е.	c_p/k_B	$\alpha_p, 10^{-4} K^{-1}$	$B_T, 10^9 H/M^2$
Li	454	154.2/151.5	3.9/3.7	1.63/1.96	11.6/8.9
Na	371	286.9/277.7	4.5/3.8	2.03/2.49	6.5/5.4
K	337	576.6/528.8	4.4/3.9	1.22/2.80	4.2/2.6

($\eta = \eta_1 + \eta_2$, $\eta_i = \pi c_i \sigma_i^3 / 6 \Omega_0$ – парциальная плотность упаковки i -го компонента; σ_i – диаметр ТС i -го компонента);

$$S_\sigma = k_B \pi c_1 c_2 \rho (\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 \frac{12(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \pi \rho (c_1 \sigma_{11}^4 + c_2 \sigma_{22}^4)}{24(1 - \eta)^2}, \quad (17)$$

где $\rho = 1/\Omega_0$.

Таким образом, имеется выражение для свободной энергии, которая зависит от температуры и плотности системы, и далее можно численно легко найти ее производные и стандартным образом определить все термодинамические свойства.

Цель настоящей работы – исследование применимости рассматриваемого псевдопотенциального подхода для описания термодинамики жидкого металлического состояния. Ранее расчеты в этом подходе проводились лишь для кристаллического состояния. При этом удалось очень точно описать параметр кристаллической решетки, энергию связи, объемный модуль упругости для простых металлов при $T = 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведены расчеты равновесного атомного объема Ω_0 (для которого свободная энергия минимальна), объемного модуля упругости B_T , теплоемкости при постоянном объеме c_V , теплоемкости при постоянном давлении c_P , коэффициента теплового расширения α_p , а также температурной зависимости этих свойств для Li, Na и K в интервале от температуры плавления $T_{пл}$ до температуры, превышающей ее на 400 K.

Результаты расчетов для жидкого Na приведены на рис. 1. Экспериментальные данные взяты нами из [16–18]. Наиболее точные данные получены для атомного объема (расхождение в пределах 3%), для остальных свойств согласие с опытом находится в пределах 10–20%. Из графиков видно, что характер температурной зависимости также описывается достаточно точно. Результаты расчетов для других щелочных металлов имеют такую же точность.

Рассчитанные термодинамические свойства для трех жидких металлов при температуре плавления приведены в таблице. Экспериментальные данные взяты из [19–21]. Отметим, что не удалось добиться хорошего согласия лишь для коэффициента теплового расширения и модуля объемного сжатия для K. Возможная причина этого расхождения заключается, по-видимому, в том, что размер иона K значительно больше, чем для Li и Na, и отталкивательная ветвь парного межйонного взаимодействия у них более крутая и лучше описывается потенциалом твердых сфер. Улучшение результатов количествен-

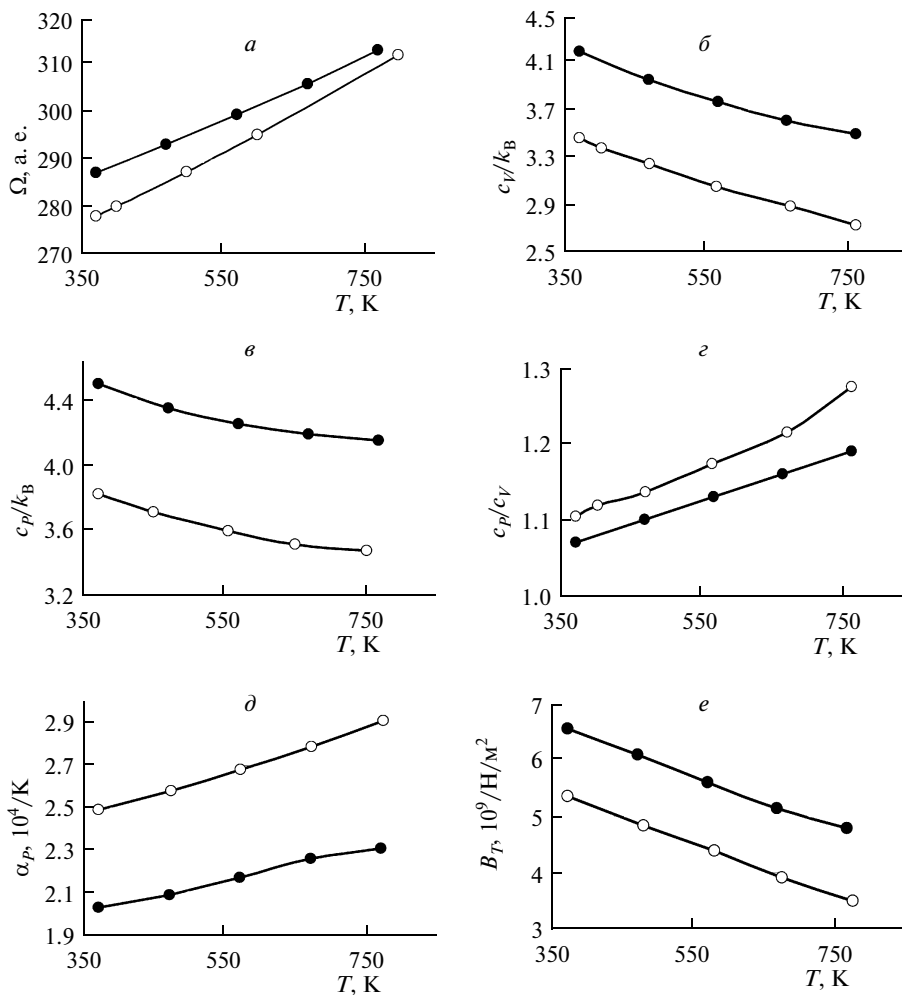


Рис. 1. Зависимость атомного объема (а), теплоемкости при постоянном объеме (б) и постоянном давлении (в), отношения теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме (г), коэффициента объемного расширения (д) и объемного модуля упругости (е) от температуры для жидкого Na. (● – теория, ○ – эксперимент).

ных расчетов следует ожидать при использовании модели мягких сфер, более точно учитывающей отталкивательную ветвь парного межатомного взаимодействия.

Отметим, что рассчитанные значения плотности упаковки из условия минимума свободной энергии при температуре плавления лежат в интервале 0.52–0.53. Эти величины выше, чем те, которые обычно получаются в методе модельного псевдопотенциала (около 0.45), и поэтому не приводят к точному описанию, как структуры, так и энтропии жидкости. Возможно, это связано с использованием модели ТС в качестве системы сравнения. В целом рассматриваемый в данной работе подход позволяет качественно описывать термодинамические свойства жидких металлов и позволяет надеяться построить в дальнейшем более точную количественную теорию, а также перейти к описанию бинарных расплавов.

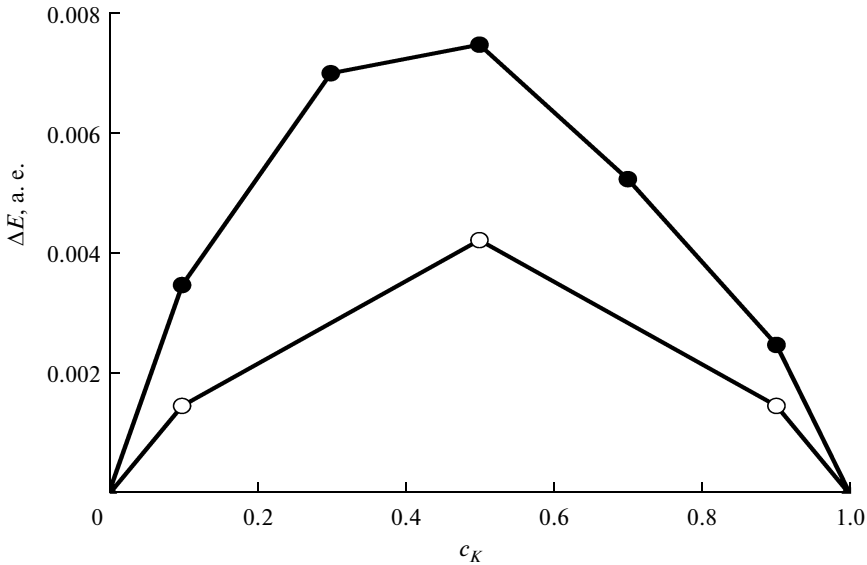


Рис. 2. Рассчитанная зависимость теплоты смешения расплава Na–K от концентрации при $T = 373$ К (● — теория, ○ — эксперимент).

Нами сделана попытка применить рассматриваемый подход к описанию термодинамики расплава Na–K. На рис. 2 приведена рассчитанная энергия смешения для этой системы. Экспериментальные данные взяты из [21–23]. Видно, что получены неплохие результаты в сравнении с опытными данными. Описание остальных свойств не так хорошо согласуется с опытом и требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-01029-а), Министерства образования и науки (государственный контракт № 02.740.11.0641) и Российской программы научных школ (грант № 4319.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чулков Е. В., Силкин В. М., Ширькалов Е. Н. Первопринципные псевдопотенциалы и их применение в физике металлов. — ФММ, 1987, **64**, № 2, с. 213–236.
2. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. — Phys. Rev. B, 1993, **47**, № 1, p. 558–561.
3. Bachelet G. B., Hamann D. R., Schluter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. — Phys. Rev. B, **26**, № 8, p. 4199–4228.
4. Юрьев А. А. Использование первопринципных атомных псевдопотенциалов для вычисления факторов и характеристических функций простых металлов. — В сб.: Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. — Свердловск: ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1986, **1**, с. 164–167.
5. Крашанинин В. А. Энергия связи простых металлов в методе псевдопотенциала из первых принципов. — ДАН, 1993, **332**, № 5, с. 595–598.
6. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968. — 268 с.
7. Austin B. J., Heine V., Sham L. J. General theory of pseudopotentials. — Phys. Rev., 1962, **127**, № 1, p. 276–282.
8. Phillips J. C., Kleinman L. New method for calculating wavefunction in crystals and molecules. — Phys. Rev. A., 1959, **116**, № 2, p. 287–294.
9. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. — М.: Мир, 1973. — 557 с.

10. Крашанинин В. А. О методе псевдопотенциала из первых принципов для расчета свойств жидких и твердых металлов. — *Расплавы*, 1999, **4**, с. 3–15.
11. Jones H. D. Method for finding the equation of state of liquid metals. — *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, № 6, p. 2640–2645.
12. Umar I. H., Meyer A., Watabe M., Young W. H. Thermodynamic calculations for liquid alloys with an application to sodium-potassium. — *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1974, **4**, p. 1691–1706.
13. Крокстон К. Физика жидкого состояния. — М.: Мир, 1978. — 400 с.
14. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. — М.: Metallurgia, 1980. — 298 с.
15. Hafner J. Structure and thermodynamics of liquid metals and alloys. — *Phys. Rev. A*, 1977, **16**, № 1, p. 351–365.
16. Братковский А. М., Вакс В. Г. О точности приближенных методов теории жидкостей при описании термодинамики жидких металлов. — Препринт ИАЭ: Москва, 1983. — 43 с.
17. Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А. Теплофизические свойства щелочных металлов. — М.: Стандартгиз, 1970. — 283 с.
18. Стишов С. М., Макаренко И. Н. К вопросу об уравнении состояния кристаллических и жидких металлов. — *Письма в ЖЭТФ*, 1980, **32**, № 1, с. 40–44.
19. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. — М.: Наука, 1980. — 296 с.
20. Ниженко В. И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость. — В кн.: *Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз*. — Киев: Наукова думка, 1977, с. 125–163.
21. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Мир, 1979. — 328 с.
22. Трелин Ю. С., Васильев И. П., Проскурин В. Б., Цыганова Т. А. Экспериментальные данные по скорости звука в щелочных металлах при температурах до 800°C. — *ТВТ*, 1966, **4**, № 3, с. 364–368.
23. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. — *Metsls Park, Ohio. Am. Soc. Metals*, 1973. — 636 p.

Институт металлургии
УрО РАН
Екатеринбург

Поступила в редакцию
8 февраля 2011 г.