**РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ**

Крашанинин В.А.

*Институт металлургии УрО РАН,*

*Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.*

*E-mail: krash\_55@mail.ru*

Изучение металлических систем всегда привлекало исследователей, как с теоретической, так и с чисто практической точки зрения. При этом следует подчеркнуть особую важность изучения многокомпонентных систем, которые чаще используются в технике, нежели чистые вещества. Поэтому одной из важнейших задач физики конденсированного состояния является прогнозирование свойств материалов. Прогнозирование термодинамических свойств металлических расплавов позволяет описать поведение той или иной системы в условиях непригодных для эксперимента, например, повышенная реакционная способность элементов, дорогостоящее оборудование, высокие температуры и т.д. Целью работы является разработка методов прогнозирования термодинамических свойств металлических расплавов простых металлов в жидком состоянии при высоких температурах.

Широкое распространение для расчета физических свойств металлов и их сплавов получил метод псевдопотенциала, как модельного, так и первопринципного [1-3]. Это обусловлено тем, что в нем уравнение Шредингера с истинным кристаллическим потенциалом заменяется на уравнение Шредингера с псевдопотенциалом, который оказывается малой величиной. Это позволяет использовать различные теории при проведении расчетов.

В методе модельного псевдопотенциала в качестве псевдопотенциала выбирается из каких-либо физических соображений некоторый потенциал, включающий в себя подгоночные параметры. Модельный псевдопотенциал более прост в применении, требует при своем использовании меньших затрат машинного времени и во многих случаях позволяет получать достаточно хорошие количественные результаты. Численные значения параметров определяются способом подгонки под экспериментальные данные. Определенный таким образом модельный псевдопотенциал можно затем использовать для расчета других физических свойств. При этом, чем ближе по своему физическому смыслу находится рассчитываемое свойство к свойству, по которому производилась подгонка параметров, тем точнее получаются результаты расчетов. Таким образом, получается, что для расчета свойств разных классов приходится использовать различные псевдопотенциалы. Такой подход оправдывает себя при расчетах свойств чистых металлов, но при переходе к многокомпонентным системам возникают большие трудности в согласовании параметров разных компонентов и нахождения их зависимости от концентрации.

Метод псевдопотенциала из первых принципов [4] показал хорошие результаты при расчете термодинамических свойств чистых простых металлов в твердом состоянии [6-9], а также в жидком [10-12]. Суть метода состоит в решении уравнения Шредингера и получении значений энергии связи системы, которая используется для расчета свободной энергии, которая, в свою очередь, позволяет просчитать по известным уравнениям основные термодинамические свойства системы. Преимущество метода в том, что в отличие от модельного псевдопотенциала, он не содержит подгоночных параметров, и все расчеты проводятся с учетом фундаментальных постоянных.

Известно [13], что точными преобразованиями истинное уравнение Шредингера можно привести к виду, в котором вместо истинного потенциала присутствует пседопотенциал, а собственные значения псевдоволнового уравнения совпадают точно с собственными значениями истинного уравнения Шредингера для электронов проводимости. В отличие от других исследователей, в наших работах при расчете экранирующего потенциала используются истинные, а не псевдоволновые функции электронов проводимости:

 . (1)

Это позволяет отойти от понятия эффективной валентности и ортогонализационной дырки, вычисление плотности распределения заряда которой вызывает известные затруднения.

При расчете термодинамических свойств структура системы описывается в модели твердых сфер, используя термодинамическую теорию возмущений, а свободная энергия имеет вид [12,13]

, (2)

где - энергия системы,  - энтропия системы твердых сфер:

 , (3)

где  – энтропия твердых сфер в приближении идеального газа,  – энтропия идеального раствора твердых сфер,  – вклад, зависящий от плотности упаковки твердых сфер, а  - вклад, обусловленный различием в диаметров твердых сфер. Свободная энергия жидкого металла рассчитывается по выражению:

 , (4)

где  представляет собой энергию электронов, не зависящую от структуры системы и включает в себя нулевой и первый порядок теории возмущений,  – так называемую энергию зонной структуры и  – электростатическую энергию Эвальда-Фукса. Более подробные расчетные формулы для рассматриваемого подхода приведены в [8, 9].

Теперь зная свободную энергию как функцию температуры и объема можно вычислить различные термодинамические свойства, находя производные от нее. Для нахождения равновесного состояния проводится минимизация свободной энергии по объему.

Используя данный подход была вычислена свободная энергия смешения для бинарных систем металлов Li, Na, K, Rb, Al и Mg в жидком состоянии при различных температурах:

 , (5)

где  - значение рассчитанной свободной энергии расплава, ,  - значения свободной энергии чистых компонентов, ,  - концентрации компонентов системы. На рисунках 1, 2 приведены результаты расчетов для систем Li-Rb, K-Rb и Li-Na.

Рисунок 1 – Зависимость свободной энергии смешения расплава Li–Rb и K–Rb от концентрации компонентов

Рисунок 3 – Зависимость свободной энергии смешения расплава Li – Rb от концентрации компонентов

Согласно диаграмме состояния расплава Li–Na частичная смешиваемость наблюдается при температуре 443 K. Таким образом, при расчете описать смешиваемость удалось только для высоких температур – 973 К и 1073 К и при концентрациях Li меньше 0.1 и 0.3 соответственно.

Из диаграммы состояния расплава K–Rb видно, что частичная смешиваемость наблюдается при температуре 308 K, таким образом, при расчете описать смешиваемость качественно удалось, но для более высоких температур.

На диаграмме состояния Li–Rb в интервале температур 473–973 К наблюдается два несмешивающихся компонента и видно, что расчетные данные также показывают несмешиваемость компонентов.

Необходимо отметить, что расчет проводился для ряда других систем. Для систем Na–K, Al-Mg смешиваемость описать не удалось, для бинарного расплава Na–Al наблюдается ситуация схожая с системой Li–Rb – согласно диаграмме состояния, эта система не смешивается при температурах выше 900 К, расчет также показал несмешиваемость компонентов.

Таким образом, при расчете бинарных систем удалось качественно правильно описать поведение некоторых расплавов, но для температур, превышающих температуру плавления. Следовательно, необходимо использовать другую модель, например, модель мягких сфер, более корректно описывающую строение жидкости, так как модель твердых сфер грубо описывает реальную систему.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (Программа ОХНМ РАН, грант N 12-Т-3-1022)

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. *Теория псевдопотенциала*. М.: Мир, 1973.

2. Dubinin N.E., Yuryev, A.A., Filippov V.V., et al. *Doklady Physics*. **57** (2012) 340.

3. Dubinin N.E. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. **5 (**2003) 1259.

2. Харрисон У. *Псевдопотенциалы в теории металлов*. М.: Мир, 1968.

3. Hafner J., Nowothny H. *Phys. Lett. A.*, **37** (1971) 335.

4. Смирнов В.А., Подкорытов С.И., Киселев Ю.В., Козлов Э.В. *ФММ.* **47** (1979) 261.

5. Крашанинин В.А., Шуняев К.Ю., Мень А.Н. *ДАН СССР*. **302** (1988) 863.

6. Крашанинин В.А., *ДАН*. **332** (1993) 595.

7. Krashaninin V.A., Shunyaev K.Yu. *Phys. Stal. Sol.(b)*. **178** (1993) K61.

8. Крашанинин, В.А. *Расплавы*. №4 (1999) 3

9. Крашанинин В.А., Юрьев А.А., Юрьев Е.А. *Расплавы*. № 4 (2011) 24.

10. Крашанинин В.А., Дубинин Н.Э., Ватолин Н.А. *ДАН*. **451** (2013) 634.

11. Austin B.J., Heine V., Sham L.J. *Phys. Rev.* **12**7 (1962) 276.

12. Jones H.D. *J. Chem. Phys.* **55 (**1971) 2640.

13. Umar I.H., Meyer A., Watabe M., Young W.H. *J. Phys. F: Metal Phys.* **4** (1974) 1691.