

Расчет термодинамических свойств смеси химических элементов

по модели Хартри–Фока–Слэтера

М.А. Кадатский,^{1,2} К.В. Хищенко^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Для построения уравнения состояния вещества в широком диапазоне температур и плотностей с успехом применяются модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера (ХФС) [1]. Важной и отдельной задачей при этом является расчет свойств веществ, представляющих собой смесь различных химических элементов (соединения, сплавы и другие смеси). Ранее для смеси простых веществ были созданы методики определения самосогласованных потенциалов [2]. В настоящей работе эти методики реализованы для практических расчетов. Это имеет важное практическое значение, т. к. сплавы и соединения широко применяются в качестве материалов различного назначения.

Для упрощения расчёты были приведены в приближении среднего иона (модель ХФС) без учёта релятивистских эффектов и зонной структуры электронного спектра. В качестве других (более простых) квантово-статистических моделей для сравнения были выбраны модель постоянной плотности электронов и модель Томаса–Ферми (ТФ).

Рассмотрим результаты численных расчётов на примере латуни марки ЛА90-1, сплава меди и цинка, легированного алюминием в количестве 1%. На примере латуни удобно исследовать влияние примесей на термодинамические свойства чистых веществ, а также проследить за взаимодействием вещества малой добавки с окружением (алюминия с другими компонентами сплава). Кроме того, выбор именно металлических элементов удобен, т. к. рассматривается лишь уравнение состояния для электронов. Заряды ядер компонентов этой смеси относительно не велики, и можно использовать нерелятивистские формулы без большой потери точности.

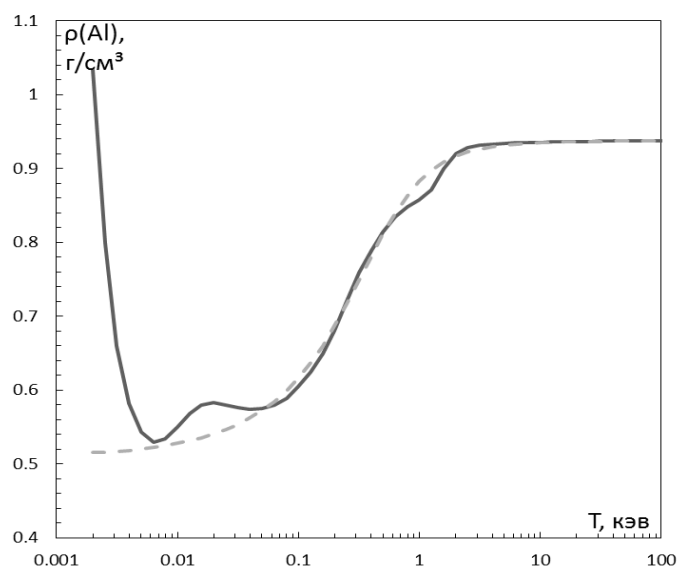


Рис. 1. Расчетная зависимость парциальной плотности алюминия от температуры при постоянной плотности смеси $\rho = 1 \text{ г/см}^3$. Сплошная линия — модель ХФС. Штриховая линия — модель ТФ.

На рис. 1 можно наблюдать основные качественные зависимости, полученные для модели ХФС и более простой модели Томаса–Ферми (ТФ). При больших температурах ($T > 5 \text{ кэВ}$) парциальные плотности перестают зависеть от T , и обе модели сравниваются с моделью постоянной плотности электронов. Тогда как при малых температурах ($T < 10 \text{ эВ}$) наблюдается резкое расхождение результатов, что говорит о неприменимости одной модели (ТФ) или обеих в этой области температур. Из особенностей поведения зависимостей в модели ХФС в области малых температур ($T < 10 \text{ эВ}$) стоит отметить резкое повышение концентраций примесей (Al и Zn) и одновременное уменьшение концентрации основного вещества (Cu). При этом относительное изменение парциальной плотности алюминия велико, тогда как относительные изменения от температуры меди и цинка (которые близки друг другу по заряду ядра и атомной массе) минимальны.

Наблюдаемые в модели ХФС небольшие по амплитуде колебания величин не имеют физического смысла, и вызваны ошибкой определения эффективной энергетической границы электронов непрерывного спектра.

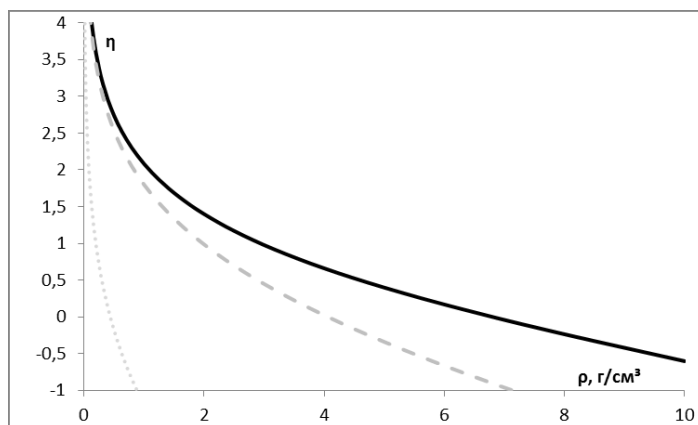


Рис. 2. Расчетная зависимость безразмерного химического потенциала от плотности смеси при постоянной температуре $T = 10$ эВ. Сплошная линия — модель ХФС. Штриховая линия — модель ТФ. Пунктир — модель постоянной плотности электронов.

Кроме случая малых температур, результаты, полученные по моделям ТФ и ХФС, существенно отличаются и в случае больших плотностей (что соответствует представлениям о моделях ТФ и ХФС в случае простого вещества). Для разряженного вещества ($\rho < 0.1$ г/см³) справедлив высокотемпературный предел (рис. 2).

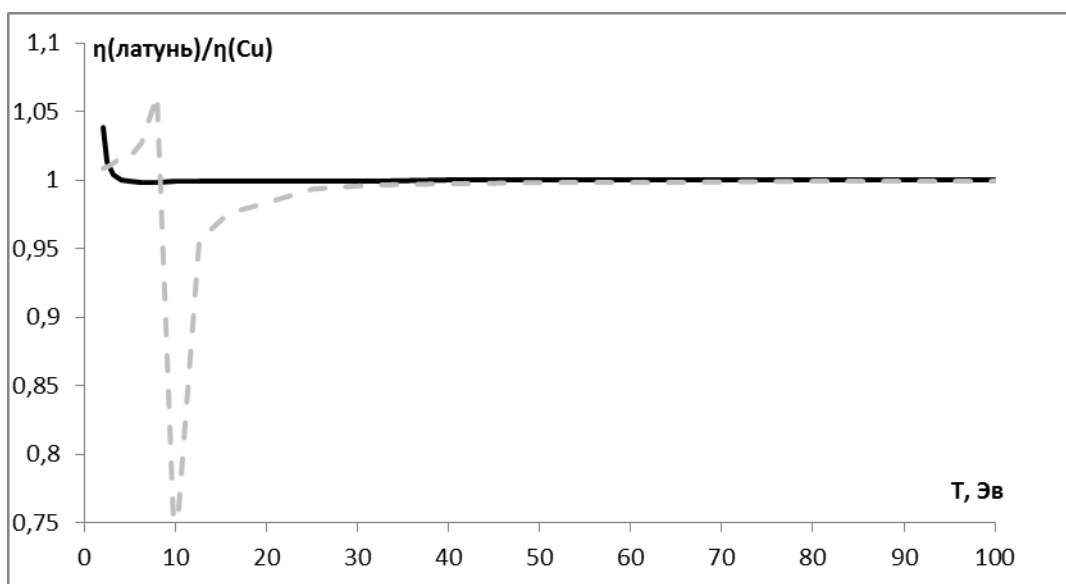


Рис. 3 — Расчетная зависимость отношения химических потенциалов латуни и меди без примесей в зависимости от температуры при постоянной смеси ($\rho = 1$ г/см³). Сплошная линия — модель ХФС. Штриховая линия — модель ТФ.

Также был получен результат, что основные термодинамические величины латуни и чистой меди при заданных температурах и плотностях, не имеют существенных отличий в широкой области температур и давлений. Хотя в модели ТФ наблюдается

резкий перепад химического потенциала при малых температурах (рис. 3). Причём значение химического потенциала меняет знак в этой точке. Это соотносится с тем, что модель ТФ плохо применима при данных температурах и плотностях ($T < 30$ эВ). Тогда как модель ХФС предсказывает существенное влияния примесей в области малых температур ($T < 2$ эВ).

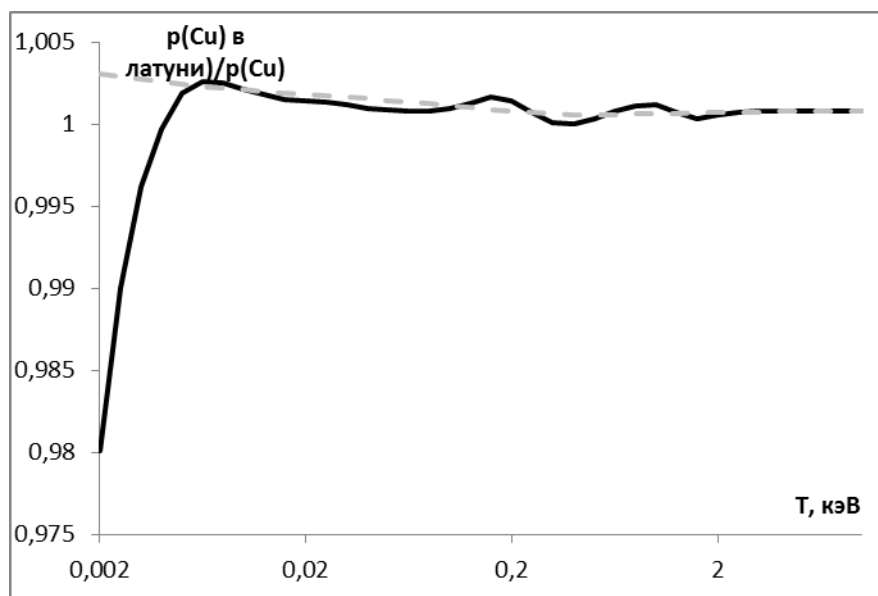


Рис. 4 — Расчётная зависимость отношения парциального давления меди в сплаве латуни к давлению меди без примесей в зависимости от температуры при постоянной плотности смеси ($\rho = 1$ г/см³). Сплошная линия — модель ХФС. Штриховая линия — модель ТФ.

Те же выводы можно сделать, сравнивая парциальные давление меди в сплаве с давлением чистой меди, взятой в том же соотношении (рис. 4).

Литература

1. *Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б.* Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. – С. 223–318.
2. *Орлов Н.Ю.* Метод расчета самосогласованных потенциалов для смеси химических элементов. – Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1986. – Т. 26, № 8. – С. 1215–1233.