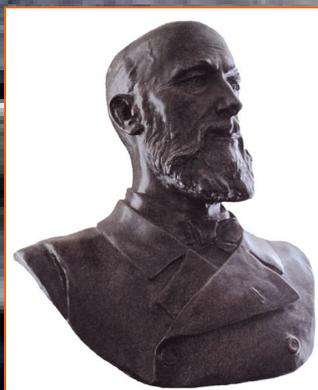
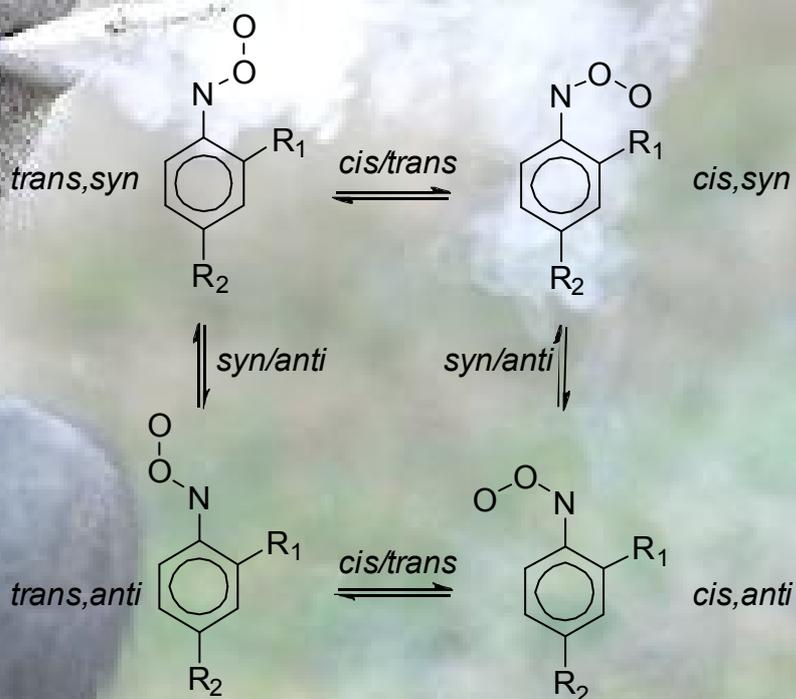


# Бутлеровские сообщения

№8, том 47. 2016



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:  
**Butlerov Communications**



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является  
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2016 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главный редактор: Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

**Адрес редакции:**

*Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.*

**Контактная информация:**

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru) или [journal.bc@gmail.ru](mailto:journal.bc@gmail.ru)

Интернет: <http://butlerov.com/>

*Свободная цена.*

*Тираж – менее 1100 шт.*

*Тираж отпечатан 21 ноября 2016 г.*



## Свободная энергия Гельмгольца жидкого Na в вариационном методе с системой сравнения прямоугольной ямы

© Дубинин Николай Эдуардович, Филиппов<sup>+</sup> Владимир Викторович,  
Юрьев Анатолий Аркадьевич и Ватолин\* Николай Анатольевич

Институт металлургии УрО РАН. Ул. Амундсена, 101. г. Екатеринбург, 620016. Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 232-91-69. E-mail: [vyfilippov@mail.ru](mailto:vyfilippov@mail.ru)

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** термодинамическая теория возмущений, вариационный метод, модель прямоугольной ямы, средне-сферическое приближение, жидкий металл.

### Аннотация

Исследуется возможность использования в вариационном методе термодинамической теории возмущений новой системы сравнения – модели прямоугольной ямы, которая рассматривается в предложенной нами недавно полуаналитической модификации средне-сферического приближения.

Предложен способ минимизации свободной энергии, в котором используется только один свободный параметр прямоугольной ямы (диаметр твердого остова), а два других определяются из двух дополнительных условий. Для определения одного из них (глубины прямоугольной ямы) предлагается использование условия равенства структурно-зависящей части потенциальной энергии, вычисленной с парным потенциалом из метода псевдопотенциала, и потенциальной энергии в модели прямоугольной ямы. Определение второго параметра (ширины прямоугольной ямы) достигается фиксацией ее правой границы в точке второго пересечения эффективного парного потенциала с осью абсцисс. Дополнительно проводится минимизация свободной энергии по среднему атомному объему.

Для описания эффективного парного взаимодействия используются модельный псевдопотенциал Анималу-Хейне в локальном приближении и обменно-корреляционная функция Вашишты-Сингви, хорошо зарекомендовавшие себя ранее в расчетах термодинамических свойств металлических расплавов вариационным методом с системой сравнения твердых сфер.

Процедура расчета состоит в том, что при заданном среднем атомном объеме, используя указанные выше два дополнительных условия, вначале рассчитывается зависимость свободной энергии от диаметра твердого остова, а затем определяется значение диаметра твердого остова, дающего минимальное значение свободной энергии. Далее данная операция выполняется для других атомных объемов и в результате определяется глобальный минимум на поверхности свободной энергии, как функции двух переменных: диаметра твердого остова и среднего атомного объема.

Подход применен к жидкому натрию вблизи температуры плавления. Исследована зависимость свободной энергии жидкого натрия от диаметра твердого остова и среднего атомного объема, на которой обнаружен один глобальный минимум. Полученные в точке глобального минимума значения свободной энергии, среднего атомного объема, внутренней энергии и энтропии очень хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Таким образом, показана перспективность модели SW в качестве системы сравнения в вариационном методе для изучения свойств жидких металлов.

### Введение

Термодинамика металлических систем продолжает в последние годы активно исследоваться как экспериментальными, так и теоретическими методами [1-4].

Недавно в работах [5-7] для вариационного метода термодинамической теории возмущений [8] была предложена новая система сравнения – модель прямоугольной ямы (square well – SW) и применена к жидким щелочным металлам. Было установлено, что при минимизации свободной энергии (Гельмгольца),  $F$ , по всем трем параметрам SW глобальный минимум данной функции отсутствует, так как  $F(\sigma, \varepsilon, \lambda) \rightarrow -\infty$  при  $\varepsilon \rightarrow -\infty$ .

В настоящей работе предложен новый способ минимизации, в котором используется только один свободный параметр SW, а два других являются от него зависящими.

**Теория**

Парный потенциал в модели прямоугольной ямы,  $\varphi_{sw}(r)$ , записывается следующим образом:

$$\varphi_{sw}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ \varepsilon, & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (1)$$

где  $\sigma, \varepsilon$  и  $\lambda$  – параметры потенциала ( $\sigma$  – диаметр “твёрдого остова” (hard core – HC);  $\varepsilon$  и  $\sigma(\lambda - 1)$  – глубина и ширина SW, соответственно).

В данной работе параметр  $\sigma$  полагается свободным.

Для определения параметра  $\varepsilon$  предлагается использование условия равенства структурно-зависящей части потенциальной энергии исследуемого вещества в вариационном методе с SW системой сравнения и потенциальной энергии самой системы SW:

$$\frac{2\pi}{\Omega} \int_0^\infty g_{sw}(r)\varphi(r)r^2 dr = \frac{2\pi}{\Omega} \int_0^\infty g_{sw}(r)\varphi_{sw}(r)r^2 dr, \quad (2)$$

где  $\Omega$  – средний атомный объём;  $g(r)$  – парная корреляционная функция;  $\varphi(r)$  – эффективный парный потенциал в методе псевдопотенциала:

$$\varphi(r) = \frac{(ze)^2}{r} + \frac{\Omega}{8\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq, \quad (3)$$

где  $z$  – валентность;  $e$  – заряд электрона;  $F(q)$  – характеристическая функция.

Параметр  $\lambda$  определяется из условия равенства значения  $\lambda\sigma$  координате второго пересечения  $\varphi(r)$  с осью абсцисс.

Процедура расчета является следующей: при заданном  $\Omega$  вначале определяется значение  $\lambda\sigma$ , после чего рассчитывается зависимость  $F(\sigma)$  с использованием условия (2). На данной зависимости ищется минимум. Дополнительно проводится минимизация  $F$  по  $\Omega$ . Таким образом, каждый из параметров  $\varepsilon$  и  $\lambda$  зависит от  $\sigma$  и  $\Omega$ .

Модель SW решается в средне-сферическом приближении [9] предложенным нами ранее полуаналитическим способом [10].

Для описания эффективного парного взаимодействия используются модельный псевдопотенциал Анималу-Хейне [11] в локальном приближении [12] и обменно-корреляционная функция Вашишты-Сингви [13], хорошо зарекомендовавшие себя ранее в расчетах термодинамических свойств металлических расплавов вариационным методом с системой сравнения твердых сфер [14-17].

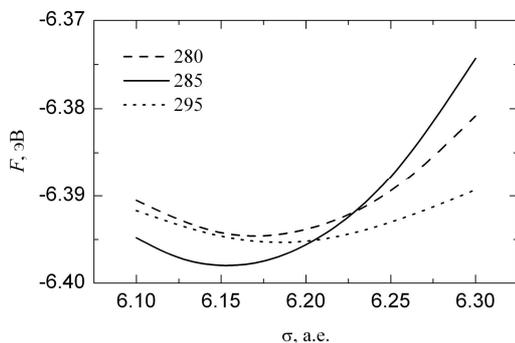
**Результаты и их обсуждение**

Подход применен к жидкому натрию при  $T = 373\text{K}$ . На рис. 1 показаны зависимости  $F(\sigma)$ , полученные при различных значениях  $\Omega$ . На приведенных зависимостях  $F(\sigma)$  обнаружены минимумы в промежутке значений  $\sigma$  от 6.15 до 6.18 а.е.

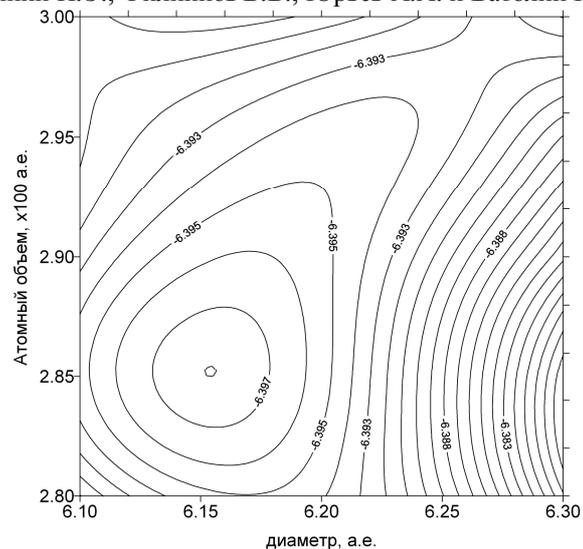
На зависимости  $F(\sigma, \Omega)$ , приведенной на рис. 2, обнаружен глобальный минимум. Полученные в точке глобального минимума значения  $F, \Omega$ , а также внутренней энергии,  $E$ , и энтропии,  $S$ , очень хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [18, 19] (таблица).

**Таблица.** Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными ( $k_B$  – постоянная Больцмана)

	$F$ , эВ	$E$ , эВ	$S/k_B$	$\Omega$ , а.е.
Расчет	-6.398	-6.152	7.66	285.2
Эксперимент	-6.399 [18]	-6.149 [18]	7.79 [18]	277.6 [19]



**Рис. 1.** Зависимости свободной энергии жидкого натрия от диаметра НС при различных значениях среднего атомного объема



**Рис. 2.** Зависимость свободной энергии (эВ) жидкого натрия от диаметра НС и среднего атомного объема

## Выводы

Предложен способ минимизации свободной энергии, который показал адекватность модели SW в качестве системы сравнения в вариационном методе. Полученные при минимизации свободной энергии по  $\sigma$  и  $\Omega$  термодинамические свойства ( $F$ ,  $E$  и  $S$ ), а также средний атомный объем хорошо согласуются с экспериментальными данными.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания (№ госрегистрации 0396-2015-0076) при поддержке РФФИ (проект № 15-03-08176-а) и программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект №15-7-3-15).

Для проведения расчетов использовался суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

## Литература

- [1] Куликова Т.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю., Ягодин Д.А., Петрова С.А., Захаров Р.Г. Исследование термодинамических и теплофизических свойств интерметаллида Cu<sub>3</sub>Sn. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.27. №16. С.72-78. ROI: jbc-01/11-27-16-72
- [2] Шубин А.Б., Шуняев К.Ю., Ямщиков Л.Ф. Термодинамические свойства богатых легкоплавким компонентом сплавов свинец-скандий. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.33. №1. С.83-86. ROI: jbc-01/13-33-1-83
- [3] Филиппов В.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю., Шубин А.Б. Исследование фазовых равновесий в системе Ga–InBi. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.36. №11. С.73-75. ROI: jbc-01/13-36-11-73
- [4] Дубинин Н.Э., Ватолин Н.А., Филиппов В.В. Использование термодинамической теории возмущений для изучения металлических расплавов. *Успехи химии*. **2014**. Т.83. С.987-1002.
- [5] N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, N.A. Vatolin. Gibbs-Bogoliubov variational procedure with the square-well reference system. *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*. **2010**. Vol.35. P.289-300.
- [6] Дубинин Н.Э., Юрьев А.А., Ватолин Н.А. Псевдопотенциальный расчет структуры и термодинамики жидких щелочных металлов с моделью прямоугольной ямы в качестве системы сравнения. *ЖСХ*. **2012**. Т.53. №3. С.474-481.
- [7] Дубинин Н.Э., Юрьев А.А., Филиппов В.В., Ватолин Н.А. Новая система сравнения в вариационном методе термодинамической теории возмущений. *ДАН*. **2012**. Т.446. №2. С.155-158.
- [8] G.A. Mansoori, F.B. Canfield. Variational approach to the equilibrium thermodynamic properties of simple liquids. I. *J. Chem. Phys.* **1969**. Vol.51. P.4958-4967.
- [9] J.L. Lebowitz, J.K. Percus. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids. *Phys. Rev.* **1966**. Vol.144. P.251-258.
- [10] N.E. Dubinin, V.V. Filippov, N.A. Vatolin. Structure and thermodynamics of the one- and two-component square-well fluid. *J. Non-Cryst. Solids*. **2007**. Vol.353. P.1798-1801.

- [11] A.O.E. Animalu, V.G.A. Heine. The screened model potential for 25 elements. *Phil.Mag.* **1965**. Vol.12. P.1249-1270.
- [12] Вакс В.Г., Трефилов А.В. К теории атомных свойств жидких металлов. *ФТТ.* **1977**. Т.19. С.244-258.
- [13] P. Vashishta, K. Singwi. Electron correlation at metallic densities. *Phys. Rev. B.* **1972**. Vol.6. P.875-887.
- [14] N.A. Vatolin, A.A. Yuryev, N.E. Dubinin. Calculation of the thermodynamic properties of liquid Na-K-Cs alloy by pseudopotential method. *Dokl. Akad. Nauk.* **1992**. Vol.323. P.880-884.
- [15] Дубинин Н.Э., Юрьев А.А., Ватолин Н.А. Точность различных псевдопотенциальных моделей для описания термодинамических свойств бинарных металлических расплавов вариационным методом. *Расплавы.* **1994**. №2. С.9-14.
- [16] N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, N.A. Vatolin. Thermodynamic properties of ternary liquid metal alloys. *High Temp. Mat. Proc.* **1995**. Vol.14. P.285-290.
- [17] N.E. Dubinin. Alkali metals melts thermodynamics. *J. Optoelectr. Advanced Materials.* **2003**. Vol.5. P.1259-1262.
- [18] R.R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, D.D. Wagman. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements and Binary Alloys. *Ohio: Amer. Soc. Met.* **1973**.
- [19] M.J. Huijbin. PhD Thesis. *Gronongen: University of Gronongen.* **1978**.

In the English version of this article, the Reference Object Identifier – ROI: jbc-02/16-47-8-10

## Helmholtz free energy of liquid Na in the variational method with the square-well reference system

© Nikolay E. Dubinin, Vladimir V. Filippov,<sup>+</sup> Anatoly A. Yuriev, and Nikolay A. Vatolin\*  
*Institute of Metallurgy UB RAS. Amundsen St., 101. Ekaterinburg, 620016. Sverdlovsk Region. Russia.*  
 Phone: +7 (343) 232-91-69. E-mail: vvfilippov@mail.ru

\*Supervising author; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** thermodynamic perturbation theory, variational method, square-well model, mean spherical approximation, liquid metal.

### Abstract

The possibility of using the square-well model (considered within the suggested by us recently semi-analytical modification of the mean spherical approximation) as a new reference system in the framework of the variational method of the thermodynamic perturbation theory is investigated.

A way to minimize the free energy, when uses only one free parameter of the square-well (diameter of the hard core) is used and the other two are determined from two additional conditions, is suggested. To define one of them (depth square well), it is proposed the use the condition that the structure-dependent part of the potential energy calculated from the pair potential found by the pseudopotential method is equal to the potential energy of the square-well model. Determination of the second parameter (the width of the square well) is achieved by locking the right boundary at the second intersection of the effective pair potential with the x-axis. Additionally the free energy minimization is fulfilled with respect to the mean atomic volume.

To describe the effective pair interaction we use the model Animalu-Heine in the local approximation and the Vashishta-Singwi exchange-correlation function proven earlier in the calculations of thermodynamic properties of metal melts by variational method with a reference system of hard spheres.

Calculating procedure is the following: at first for a given mean atomic volume using the above two additional conditions the free energy dependence on the diameter of the hard core is calculated and then the value of the diameter of the hard core giving the minimum value of the free energy is determined. Then, this operation is performed for the other atomic volumes and as a result the global minimum on the free energy as a function of two variables (the diameter of the solid core and the mean atomic volume) is determined.

The approach is applied to the liquid sodium near the melting temperature. The dependence of the free energy of liquid sodium on the hard-core diameter and the mean atomic volume is investigated and one global minimum is found. Obtained in the global minimum values of the free energy, mean atomic volume, internal energy and entropy very good agree with the experimental data. Thus, the prospect of the square-well model as a reference system in the variational method for studying the properties of liquid metals is shown.