

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. Ya. Prokhorenko, Temperature-dependence of the structural parameters of liquid cesium, *TVT*, 1982, Volume 20, Issue 2, 255–259

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.171

January 13, 2025, 07:59:39



УДК 535.331

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ
ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ*Прохоренко В. Я.*

По экспериментальным значениям теплофизических свойств в рамках единой структурной модели получена температурная зависимость структурных параметров жидкого цезия в областях вблизи 600 и 900 К. Проведен комплексный теоретический анализ теплофизических свойств и структуры жидкого цезия.

Жидкие щелочные металлы относятся к наиболее простым расплавам; в первом приближении их структура удовлетворительно описывается моделью твердых сфер, а электронные свойства — теорией свободных электронов, возмущенных псевдопотенциалом [1]. Трудности возникают при рассмотрении температурной зависимости структуры и свойств электронной кинетики. Для воспроизведения структурного фактора $S(k)$ в значительном температурном интервале аналитически вводят переменный эффективный диаметр модельной сферы σ [2], а также поправку на «мягкость» отталкивательной части межионного потенциала взаимодействия [3]. Подобная модель упругих сфер позволяет воспроизвести экспериментально определяемый структурный фактор в широких границах изменения волнового числа (a не только в области первого максимума, как по модели твердых сфер) и основные тенденции изменения $S(k)$ в процессе нагревания расплава — уменьшение высоты первого максимума и смещение его в сторону меньших значений волнового числа. Однако априорные теоретические модели не в состоянии объяснить другие экспериментально наблюдаемые структурные особенности расплавов.

В [4] приведены результаты мультитемпературного нейтронографирования жидкого цезия в интервале 308—903 К, причем особое внимание обращалось на температурные области аномального изменения (изломов) вязкости и плотности расплава. Установлено, что структурные изменения происходят нерегулярным образом: в зонах 300 и 900 К наблюдается резкое смещение первого максимума $S(k)$ в сторону меньших k и изломы на зависимости его интенсивности от температуры. Наблюдаемые нерегулярности не представляется возможным объяснить в рамках модели твердых сфер с аналитическим учетом температурной зависимости эффективного диаметра. Поэтому в данной работе проведен комплексный теоретический анализ теплофизических свойств и структуры жидкого цезия.

Согласно экспериментальным результатам [5], на температурной зависимости изобарической теплоемкости c_p жидкого цезия наблюдается прогиб в районе 800 К (рис. 1); нелинейность температурной зависимости имеет место также для плотности ρ . Исходя из этих результатов, а также скорости ультразвука s [6], можно рассчитать изохорическую теплоем-

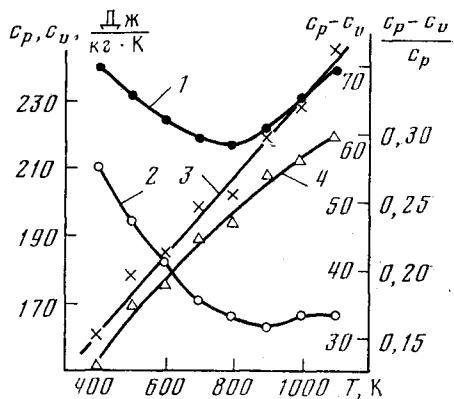


Рис. 1. Температурная зависимость изобарической (1) и изохорической (2) теплоемкости, их разности $c_p - c_v$ (3) и отношения $(c_p - c_v) / c_p$ (4)

кость из известного термодинамического соотношения

$$c_p/c_v = 1 + \alpha^2 c^2 T / c_p, \quad (1)$$

где $\alpha = \rho^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p$ — коэффициент термического расширения.

На рис. 1 приведена рассчитанная зависимость $c_p(T)$. Полученная кривая также характеризуется прогибом, однако он смещен в сторону высоких температур. При этом разность $c_p - c_v$ возрастает с температурой и достигает 30% от абсолютного значения c_p при максимальной температуре исследования.

Интенсивное возрастание $c_p - c_v$ может быть обусловлено увеличением энергии межатоминого взаимодействия в расплаве. Это представляется вероятным лишь в случае изменения характера химической связи с повышением температуры. В свою очередь, такое изменение характера связи возможно только в результате перестройки стабильных электронных состояний. Разумеется, всякие изменения характера химической связи должны найти отображение в структуре ближнего порядка, однако существующие теоретические модели не в состоянии учесть немоноктонность этого изменения. Поэтому в данной работе структура жидкого цезия моделируется на основании экспериментальной информации о его теплофизических свойствах.

Из статистической теории [7] известны соотношения для структурного фактора и изотермической сжимаемости β_T жидкости

$$S(k) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr, \quad (2)$$

$$\beta_T = \frac{1}{k_B T (N/V)} \left\{ 1 + 4\pi \left(\frac{N}{V} \right) \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr \right\}. \quad (3)$$

Здесь V/N — атомный объем в жидкости; $g(r)$ — бинарная функция распределения атомов.

Для длинноволнового предела структурного фактора ($k \rightarrow 0$) из соотношений (2) и (3), учитывая (1), после некоторых преобразований получим

$$S(0) = k_B T \frac{N_0}{A} \left(\frac{1}{c^2} + \frac{\alpha^2 T}{c_p} \right), \quad (4)$$

где N_0 — число Авогадро; A — атомная масса.

Таким образом, в приближении бинарных корреляций структурный фактор при нулевом значении импульса можно получить из экспериментально определяемых плотности, скорости ультразвука и теплоемкости расплава.

Структурный фактор $S(0)$ связан с плотностью упаковки модельных сфер уравнением [8]

$$S(0) = (1 - \eta)^4 (1 + 2\eta)^{-2}. \quad (5)$$

В работе [9] приведено также уточненное методом молекулярной динамики выражение

$$S(0) = (1 - \eta)^4 [(1 + 2\eta)^2 - 3\eta^4]^{-1}. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) плотность упаковки однозначно связана с эффективным диаметром модельной сферы $\sigma: \eta = (\pi/6) (N_0/A) \rho \sigma^3$. В силу вышесказанного выражения (4), обе структурные характеристики становятся зависимыми от температуры.

На рис. 2 приведены температурная зависимость $S(0)$, рассчитанная по (4), а также $\eta(T)$ и $\sigma(T)$, полученные путем сравнений (5) и (6) с (4). Наблюдается возрастание $S(0)$ с повышением температуры, что, в общем, представляется очевидным ввиду увеличения сжимаемости по мере термического расширения расплава. Скорость изменения структурного фактора $\partial S_0 / \partial T$ также возрастает с температурой. Однако в области нормального кипения (950 К) наблюдается уменьшение $\partial S_0 / \partial T$, что свиде-

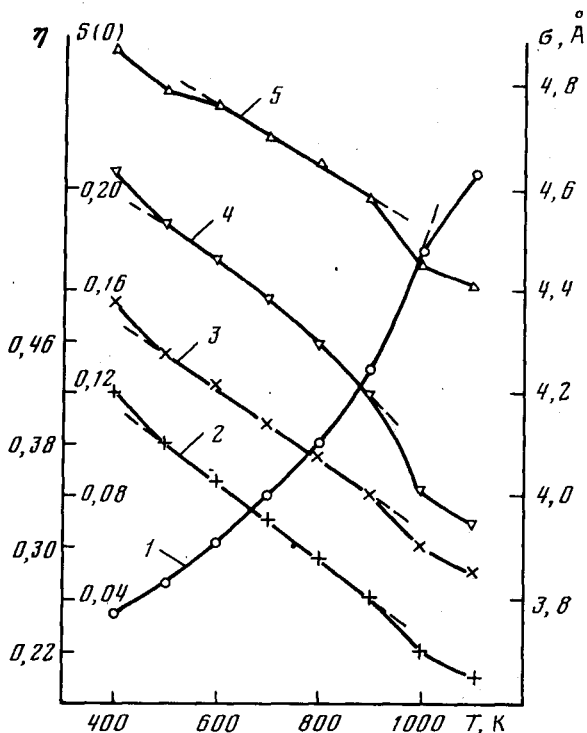


Рис. 2. Температурная зависимость исходных структурных параметров: 1 — структурный фактор $S(0)$ при нулевом значении импульса; 2, 3 — плотность упаковки η по уравнениям (5) и (6) соответственно; 4, 5 — эффективные диаметры модельных сфер σ

тельствует о структурной перестройке, обусловленной, возможно, флуктуациями плотности [10].

Зависимости $\eta(T)$ и $\sigma(T)$ сложнее, на них наблюдаются, по крайней мере, три перегиба, причем характер температурной зависимости в области 500 (600) — 900 К резко отличается от низко- и высокотемпературной областей. Эта тенденция более ярко выражена для $\eta(T)$ и $\sigma(T)$, рассчитанных из уравнения (6). Поскольку η и σ являются единственными параметрами, определяющими структуру модельной жидкости, следует полагать, что на границах области их монотонной зависимости (500—600 и 900 К) должны иметь место существенные изменения ближнего порядка.

Для более детального анализа ближнего порядка полученные значения η и σ использовались для построения полного структурного фактора по выражению [11]

$$S(y) = \left\{ 1 + 24\eta \left[\alpha \left(-\frac{\cos y}{y^2} + \frac{\sin y}{y^3} \right) + \beta \left(-\frac{\cos y}{y^2} + \frac{2 \sin y}{y^3} + \frac{2 \cos y - 2}{y^4} \right) + \gamma \left(-\frac{\cos y}{y^2} + \frac{4 \sin y}{y^3} + \frac{12 \cos y}{y^4} - \frac{24 \sin y}{y^5} + \frac{24 - 24 \cos y}{y^6} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (7)$$

где коэффициенты α , β , γ определяются плотностью упаковки, а структурный фактор представлен в переменных $y = k\sigma$. При использовании ЭВМ для решения (7) каждой температуре соответствовали значения волнового числа k , меняющиеся с шагом $0,01 \text{ \AA}^{-1}$.

Из результатов расчета $S(y)$ в диапазоне 400—1100 К следует общая тенденция уменьшения высоты максимумов и их смещение в сторону меньших значений $k\sigma$ с повышением температуры. Однако, кроме того, наблюдается нарушение монотонности указанных зависимостей при 600 и 900 К. На рис. 3 этот факт иллюстрируется зависимостью от температуры положения $k_{p\sigma}$ первого максимума структурного фактора, а также его высоты $S(k_{p\sigma})$. При незначительном изменении $k_{p\sigma}$ в области 600—900 К

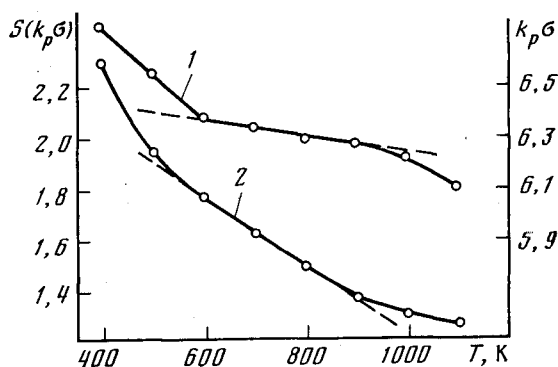


Рис. 3. Изменение с температурой положения $k_p \sigma$ и высоты $S(k_p \sigma)$ первого максимума структурного фактора: 1 — $k_p \sigma$; 2 — $S(k_p \sigma)$

имеет место резкое его уменьшение на границах этой температурной области. Около 600 и 900 К изменяется также скорость уменьшения высоты первого максимума. Оценить количественно характер температурной зависимости второго максимума не представляется возможным в силу его плохого разрешения.

Таким образом, в рамках единой структурной модели, исходя из экспериментальных значений теплофизических свойств, получена немонотонность температурной зависимости структурных параметров жидкого цезия в областях вблизи 600 и 900 К. Полученные закономерности в пределах адекватности модели вполне согласуются с результатами прямого нейтронографического исследования расплава [4]. Немонотонность изменения параметров ближнего порядка имеет место наряду с возрастанием разности $c_p - c_v$ во всей исследованной температурной области. Это дает основания полагать, что в жидком цезии возможны изменения характера межатомной связи в результате кардинальной перестройки электронного спектра. Это можно качественно объяснить в рамках конфигуративной модели вещества [12], согласно которой для тяжелых щелочных металлов становится вероятной $s-d$ -гибридизация из-за близости соответствующих состояний при высоких значениях главного квантового числа (для цезия речь идет о смешивании $6s-5d$ -состояний). Вероятность такой гибриридизации должна возрастать по мере повышения температуры.

В последнее время влияние внутренних электронных состояний на связь и рассеяние в конденсированных системах рассматривается также на базе строгой квантовой теории. В работе [13] показано, что у тяжелых щелочных металлов принцип ортогональности электронных состояний зоны проводимости к электронам внутренних оболочек не выполняется для p -электронов. В частности, для цезия при определенных условиях необходимо учитывать гибриридизационные эффекты $6s$ -зоны с заполненной $5p$ -зоной уже во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Это должно привести к изменению формы псевдопотенциала, а следовательно, структуры и производных от нее физических свойств металла.

Оба описанных механизма изменения стабильных электронных состояний не исключают друг друга и вполне осуществимы в пределах конденсированного состояния металла. К сожалению, современная теория не в состоянии точнее определить области их реализации, однако для цезия они вероятнее в жидком состоянии, как более протяженном по температуре. Следует отметить, что в обоих предполагаемых механизмах перестройка спектра электронных состояний носит вероятностный характер и поэтому должна быть растянута по температуре. Таким образом, в данном случае речь идет о возможности размытых фазовых переходов в жидком цезии.

Автор выражает благодарность Э. Э. Шпильрайну и В. А. Фомину за полезные дискуссии и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е. Физика жидких металлов. Киев: Вища школа, 1979.
2. Greenfield A. J., Wiser N., Leenstra M. R. Comparison of experimental and theoretical structure factors for liquid K and Na.— *Physica*, 1972, v. 59, p. 571.
3. Лысов В. И., Харьков Е. И., Цыганов П. Л. Расчет скорости звука в жидких металлах в рамках модели твердых сфер.— *Укр. физ. ж.*, 1978, т. 23, с. 410.
4. Шарыкин Ю. И., Глазков В. П., Сквородько С. И. и др. Нейтронографическое исследование структуры жидкого цезия.— *ДАН СССР*, 1979, т. 244, с. 78.
5. Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А., Тоцкий Е. Е. и др. Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Изд. стандартов, 1970.
6. Новиков И. И., Трелин Ю. С., Цыганова Т. А. Измерение скорости ультразвука в жидких щелочных металлах.— *ТВТ*, 1970, т. 8, № 2, с. 450.
7. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. М.: Металлургия, 1980.
8. Ashcroft N. W., Lekner J. Structure and Resistivity of Liquid Metals.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 145, p. 83.
9. Ailawadi N. K. A Generalization of the Ashcroft – Lekner hard-sphere model for the structure factor.— *Phys. Lett.*, 1972, v. A43, p. 181.
10. Алексеев В. А., Ефременко Л. А., Прохоренко В. Я. и др. Изменение условий экранирования, структура и сопротивление металлов пониженной плотности.— *ДАН СССР*, 1977, т. 233, с. 1079.
11. Прохоренко В. Я., Галчин Б. М., Константинова Г. В. К расчету температурной зависимости электросопротивления жидких металлов.— *Изв. АН СССР. Металлы*, 1973, № 1, с. 82.
12. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. Киев: Наукова думка, 1971.
13. Гурский Э. А., Сырогук С. В., Дутчак Я. И., Маснык Я. А. Классификация металлов в рамках метода псевдопотенциала.— *Научн. сообщ. IV Всес. конф. • по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. I. Свердловск. Ин-т металлургии УНЦ АН СССР*, 1980.