

FOLYÉKONY FÉMEK SZERKEZETÉNEK, KOHÉZIÓS ÉS
TERMIKUS TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Iglói Ferenc

EGYETEMI DOKTORI DOLGOZAT

1979.



TARTALOMJEGYZÉK:

Bevezetés	1.
I. Az egyszerű folyadékok szerkezete és termodinamikája	3.
1. A folyadék állapot	3.
2. A folyadékok termodinamikája	7.
3. A kemény gömb rendszer tulajdonságai	14.
4. Perturbációs elméletek	19.
II. Az egyszerű fémek kohéziója	27.
1. A teljes energia adiabatikus közelítésben	28.
2. Az elektrosztatikus energia	31.
3. A homogén elektronfolyadék	33.
4. Az átlagos ion-elektron kölcsönhatás	35.
5. A polarizációs energia és a dielektromos állandó	36.
III. A többszörös ütközések és a vonzó kölcsönhatás szerepe a reális /fémes/ olvadékok szerkezetének kialakításában	43.
1. A többszörös ütközések szerepe	44.
2. A vonzó kölcsönhatás szerepe	46.
3. Az egyszerű olvadékok fajhője	47.
IV. A "lágú gömb" és a kemény gömb rendszer termodinamikai tulajdonságai közötti kapcsolat	50.
1. A lágú gömb rendszer particiók függvényének kifejezése a kemény gömb rendszer korrelációs függvényei segítségével	51.
2. Számítások $\epsilon(\frac{g}{r})^n$ párpotenciál esetén	57.
V. Olvadó fémek kohéziós és termikus tulajdonságai	

gainak számítása	61.
1. Elsőrendű perturbáció-számítás $/\rho(\mathbf{k})=0/$	61.
2. Thomas-Fermi típusú árnyékolás $/\rho_{TF}(\mathbf{k})=\rho_{HF}(0)/$	63.
3. Közelítő dielektromos-állandó választása	63.
4. A kohéziós és termikus tulajdonságok meghatározása	68.
VI. A szilárd-folyadék fázisátmenet	71.
1. A Lindeman törvény érvényességének vizsgálata szilárd és olvadt fémekre	71.
2. Az olvadási entrópia $\Delta V \rightarrow 0$ határesetben	75.
3. Fázisátmenet a kemény gömb rendszerben	77.
Összefoglalás	80.
Függelék	
1. A /3.3/ kifejezésben szereplő arányossági tényező	82.
2. Kohéziós tulajdonságok Thomas-Fermi árnyékolás esetén	83.
3. A kohéziós tulajdonságok közelítő P^* használata esetén	83.
4. A szilárd fázis nem ideális entrópiája	85.
Hivatkozások	87.

BEVEZETÉS

A fémes kötés kvalitatív értelmezése már a harmincas években megtörtént, de a kristályos és folyékony fémek kohéziós és termikus tulajdonságainak kielégítő pontosságú leírása csak az utóbbi évtizedben vált lehetővé. A folyékony fémek elméletének fejlődését döntően három új eredmény segítette elő:

a/ Kifejlesztették a kohéziós energia modell-potenciálon alapuló számítási eljárást, új eredmények születtek az elektron-folyadék és válaszfüggvényeinek kutatásában.

b/ Új elméletek birtokában lehetővé vált a folyadék szerkezetének az eddigieknél pontosabb leírása, a kemény gömb rendszer párkorrelációs függvényeire vonatkozó integrál egyenletek egzakt, analitikus megoldását sikerült megtalálni.

c/ Termodinamikai perturbáció-számítási módszereket fejlesztettek ki, melyek a reális folyadékok kohéziójának és a kemény gömb rendszer párkorrelációs függvényeinek ismeretében az adott folyadékok szerkezetét és szabad energiáját közelítőleg meghatározzák.

A folyékony fémekre vonatkozó számítások alapján megállapítható, hogy az elmélet "gyenge pontja" a szerkezet meghatározása, ugyanis pontosabb kohézió számítási módszerek használata esetén nem javulnak az eredmények. Így dolgozatunkban elsősorban a fémes folyadékok szerkezetével, az azt meghatározó tényezőkkel foglalkozunk. Az első két fejezet az olvadékok termodinamikájáról és a fémes kohézióról szóló áttekintést tartalmazza, majd négy fejezetben a számítások eredményeit közöljük.

A harmadikban egy a reális folyadékokhoz választható ekvivalens kemény gömb átmérő meghatározására szolgáló,

Ashcroft és Lanreth által adott empirikus összefüggést a variációs elvből kiindulva levezetünk, s egyúttal rámutatunk a sűrű folyadékban lévő többszörös ütközések és a vonzó kölcsönhatás szerepére a szerkezet kialakításában.

A negyedik fejezetben a termodinamikai perturbáció-számításoknál referencia-rendszerként használható "lágy gömb" eloszlás tulajdonságait tárgyaljuk, s egyúttal meghatározzuk a kemény gömb rendszer korrelációs függvényeinek ismeretében a reális folyadékok tulajdonságainak perturbáció-számítással elérhető maximális pontosságát.

Az ötödik fejezetben olyan közelítő dielektromos állandóval modellezzük az elektron-elektron kölcsönhatást, mellyel analitikus, zárt alakban kapjuk meg egy folyékony fém szabad energiáját. Így nemcsak konkrét fémek kohéziós és termikus tulajdonságait tudjuk kielégítő pontossággal meghatározni, hanem egyszerű alakú, jól teljesülő empirikus összefüggéseket is le tudunk olvasni.

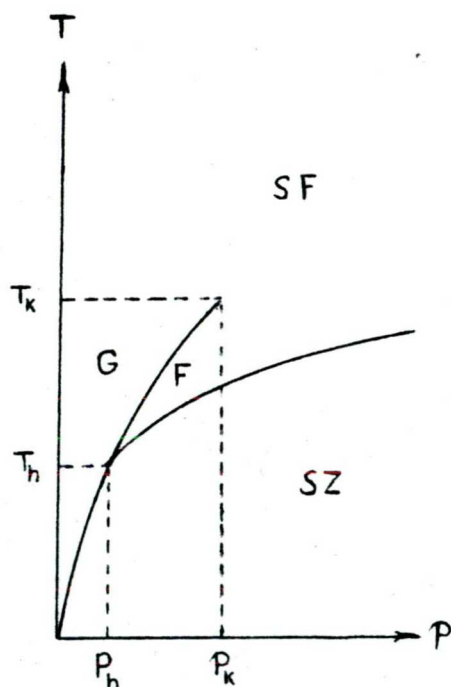
A hatodik fejezetben a szilárd-folyadék fázisátmenettel foglalkozunk. A Lindeman törvény új megfogalmazását adjuk, s vizsgáljuk teljesülését különböző fémekre szilárd és olvadék fázisban. Egy lehetséges magyarázatot adunk az olvadási entrópia értékéhez, s kiszámítjuk a kemény gömb rendszerben lejátszódó fázisátmenet paramétereit is.

Végül függelékben adjuk meg az egyes fejezetek gondolatmenetébe szervesen nem illeszkedő részletszámításokat.

I. AZ EGYSZERŰ FOLYADÉKOK SZERKEZETE ÉS TERMODINAMIKÁJA

1. A folyadék állapot

Egy anyagi rendszer állapotának leírására célszerű a p nyomást, a T hőmérsékletet és a ρ sűrűséget használni, s ekkor az $f(p, \rho, T) = 0$ függvénykapcsolat írja le az állapotjelzők közti összefüggést a különböző fázisokban. Egy tipikus egyatomos anyag fázisdiagramjáról /1. ábra/ leolvasható, hogy a folyadék állapot az anyag hármaspontja és kritikus pontja között, egy viszonylag szűk tartományban létezik.



1. ábra Egy tipikus egyatomos anyag fázisábrája. Jelölések: G gáz, F folyadék, SF szuperkritikus folyadék, SZ szilárd. A "h" és "k" index a hármaspontra ill. a kritikus pontra utal.

/A kritikus pont felett csupán egyetlen szuperkritikus folyadékállapot létezik, mely tulajdonságait tekintve sokban hasonlít a közönséges folyadék állapotra./

Ebben a dolgozatban csak klasszikus folyadékokkal foglalkozunk, vagyis a kvantum-effektusoktól eltekintünk. Ezen feltetelezés abban az esetben jogos, ha a termikus de Broglie hullámhossz Λ lényegesen kisebb a részecskék közötti átlagos távolságnál a . Ahol is:

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{k_B T m} \right)^{1/2} ; \quad a \sim g^{1/3} \quad |1.1|$$

$\hbar$ a Planck állandó, k_B a Boltzman állandó, m a részecskék tömege/. A Λ/a arány a kvantummechanikai számolást igénylő hidrogén és neon kivételével 0.1-nél nem nagyobb [1], így a többi folyadékra, különösen az olvadt fémekre jogos a közelítés használata.

A klasszikus közelítésben az összetartozó koordináta-és impulzusváltozók függetlenek, s így a partició függvényben az impulzusok szerinti integrálást el lehet végezni, s ezzel a részecskék termikus mozgását és a köztük ható kölcsönhatást szét lehet választani. Olvadékok esetén a kinetikus és potenciális energia aránya egy nagyságrendű, szemben a ritka gázokkal, ahol $E_k/E_p \gg 1$. és az alacsony hőmérsékletű szilárd testekkel, ahol $E_k/E_p \ll 1$. Ez a tény a számolást nehezíti, mivel így nincs olyan egyszerű, egzaktul ismert határeset /mint például az ideális gáz és a harmonikus szilárdtest/, melyből a reális folyadékok tulajdonságai közelítőleg számíthatók volnának.

Az általunk vizsgálandó folyadékok mind az úgynevezett "egyszerű" folyadékok közé tartoznak. Számítástechnikai egy-

szerűsítésből ugyanis feltesszük, hogy a folyadékot alkotó részecskék potenciálja gömbszimmetrikus, s köztük csak párkölcsönhatás lép fel. Ez a kölcsönhatás általában nem a két részecske között ható valódi potenciál, hanem annak módosított alakja, mely többtest effektusok hatását is tartalmazza. Ugyanis ezt a párkölcsönhatást olyan alakúnak választjuk, hogy ezen egyszerűsített elmélet keretei között minél jobb eredményeket szolgáltatasson. Fémek esetén az effektív párpotenciál számítását a 2.5 fejezetben tárgyaljuk, s egyúttal megmutatjuk, hogy az "egyszerű" folyadék feltételezés mindazon fémekre megfelelő, ahol a kohéziós energia másodrendig való számítása elegendően pontos leírást ad.

A továbbiakban röviden vázoljuk a folyadékokról fontos információkat nyújtó kísérleti módszereket. A makroszkópikus mennyiségek mérése közül a két legfontosabb az $\{(\rho, g, T) = 0$ állapotegyenlet és a transzport-tulajdonságok meghatározása. Az állapotegyenlet integrálásával további termodinamikai mennyiségek /belső energia, hőkapacitás stb/ számíthatók, a transzport-tulajdonságok /hővezetés, viszkozitás stb/ ismerete pedig az atomok mozgására nyújt információt.

A mikroszkópikus mérések a röntgensugárral, termikus neutronokkal és fénnel végzett szórás-kísérletek. A röntgenszórás az anyag sztatikus szerkezetét tárja fel, míg a termikus neutronokkal az atomok mozgásának feltérképezése is lehetséges. A fény-szórás-kísérletekkel elsősorban a kritikus tartomány környezete vizsgálható.

A folyadékokról nagyon lényeges információkat nyújtanak az u.n. számítógépes "kísérletek" is. A módszer előnye, hogy modellezett kölcsönhatásban lévő részecskerendszereket vizs-

gálva kiküszöböli a reális rendszerekben a potenciál választás által hordozott bizonytalanságot, s a termodinamikai közelítések pontossága önmagában vizsgálható. A számítógépes "kísérletek" két nagy csoportba oszthatók.

A molekuláris dinamika kísérleteknél meghatározott számú / $\lesssim 1000$ / részecskét adott térfogatú dobozba helyeznek, s véletlenszerű impulzus és helykoordináták adása után a Newton-törvény differenciális alakjából elmozdulásaikat időről-időre kiszámítják. Az időközök értéke 10^{-14} nagyságrendű, s általában 10^3 - 10^5 lépést tudnak követni. A részecskék csekély száma okozta pontatlanságot periodikus határfeltétel alkalmazásával küszöbölik ki: ha egy részecske kilép a dobozból, az ellentétes oldalon egy azonos impulzussal egy új lép be. A részecskék útjának ismeretében különböző sztatikus és időtől függő jellemzők határozhatók meg. A módszer hátránya, hogy sztatikus jellemzők számolására túl időigényes és nem elég pontos.

A Monte-Carlo típusú számítások a sztatikus jellemzők gyorsabb és pontosabb meghatározását teszik lehetővé. A módszer lényege: a számítógép adott számú részecskével véletlenszerű eloszlásokat generál, s ezen eloszlásokra átlagokat képez. A számításnál azonban nem veszi tekintetbe az összes lehetséges elrendeződést, hanem csak véges sok /kb. 10^5 - 10^6 / konfigurációt számít ki, feltételezve, hogy az ezekre számított átlag asszimptotikusan jól közelíti az eredeti értéket.

Számítógépes "kísérleteket" elsősorban egyszerű potenciállal rendelkező rendszereken végeztek /kemény gömb [2], lágy gömb [3,4], Lennard-Jones potenciál [5]/.

2. A folyadékok termodinamikája

Kezdetben a folyadékok termodinamikájának tárgyalását a viszonylag jól ismert szilárdtestek illetve a gázok elméletének oldaláról próbálták megközelíteni, de a számítások az eltérő geometriai rend miatt nem vezettek kielégítő eredményre. Így a későbbi statisztikus mechanikai számítások mentesek a geometriai jellegű feltevésektől. A továbbiakban kanonikus sokaságot használva röviden felsoroljuk a folyadékokra vonatkozó statisztikus mechanikai számítás eredményeit.

A kanonikus sokaság

A kanonikus sokaság rögzített számú N részecske tulajdonságait írja le állandó térfogat és hőmérséklet mellett. Kanonikus sokaság esetén az egyensúlyi valószínűségi sűrűségfüggvény:

$$\rho^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{Q_N(V, T)} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] \quad |1.2|$$

mely egy adott $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ konfiguráció létrejöttének valószínűségét adja. $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ a rendszer Hamilton-függvénye, az $N!$ a részecskék megkülönböztethetlensége miatt lép fel.

A normál faktor a partíciós függvény:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad |1.3|$$

A partíciós függvény és a szabad energia közti alapvető összefüggés szerint:

$$Q_N(V, T) = \exp[-\beta F(V, T)]$$

Ha a Hamilton-függvényt a kinetikus és a potenciális energia összegére bontjuk, akkor a /1.3/ egyenletben az impulzusok szerinti integrálás $3N$ azonos tényező szorzatára bomlik:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(\int \exp(-\beta p_x^2 / 2m) dp_x \right)^{3N} Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \frac{Z_N(V, T)}{\Lambda^{3N}}$$

Ahol:

$$Z_N(V, T) = \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad |1.4|$$

a konfigurációs integrál, Λ az /1.1/ szerinti termikus de Broglie hullámhossz, $V_N(\mathbf{r}^N)$ a potenciális energia. Ideális gáz esetén $V_N(\mathbf{r}^N) = 0$, és így $Z_N(V, T) = V^N$. Ha a szabad energiából leválasztjuk az azonos állapotú ideális gáz szabad energiáját:

$$F^{\text{ni}} = F - F^{\text{id}} = -\frac{1}{\beta} \log \left(\frac{Z_N(V, T)}{V^N} \right) \quad |1.5|$$

akkor láthatóan F^{ni} a szabadenergiának a kölcsönhatásból származó járulékát adja.

Egyensúlyi eloszlásfüggvények

Az /1.2/ egyenletben végezzük el a Hamilton-függvény felbontását kinetikus és potenciális tagra:

$$f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \left(\frac{\Lambda}{h} \right)^{3N} \exp[-\beta K_N(\mathbf{p}^N)] P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Ahol a részecskék helykoordinata szerinti eloszlását leíró függvény:

$$P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z_N} \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]$$

Annak a valószínűségét, hogy az $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ helyen részecskét találjunk az n -részecske eloszlásfüggvénye adja:

$$P_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \int \dots \int P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N$$



Egy n részecske koordinátájától függő $\phi(r^n)$ mennyiség átlagértéke kifejezhető az n -részecske eloszlásfüggvénnyel:

$$\langle \phi(r^n) \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \exp[-\beta V_N(r^n)] \phi(r^n) d r^n = \int P_N^{(n)}(r^n) \phi(r^n) d r^n$$

Általában igaz, hogy a részecskék közötti átlagos távolság növekedésével a köztük lévő korreláció csökken, s az n -részecske eloszlásfüggvény közelítőleg egy-részecske eloszlásfüggvények szorzataként áll elő:

$$P_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = P_N^{(1)}(r_1) \dots P_N^{(1)}(r_n)$$

A

$$g_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{P_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\prod_{i=1}^n P_N^{(1)}(r_i)}$$

definícióval bevezetett n -részecske korrelációs-függvény így a részecskék közti korrelációt méri, s $g_N^{(n)}(r^n) \rightarrow 1$ ha az átlagos távolság végtelenhez tart. Ezek közül a legfontosabbak az egy-részecske és a párkorrelációs függvények.

Homogén rendszer esetén: $P_N^{(1)}(r_1) = \frac{1}{V}$, s így

$$g_N^{(n)}(r^n) = V^n P_N^{(n)}(r^n)$$

Speciálisan a párkorrelációs függvényre

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) = V^2 P_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{1}{Z_N} V^2 \int \dots \int \exp[-\beta V_N(r^n)] d r_3 \dots d r_N \quad |1.6|$$

Izotróp rendszer esetén:

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) = g(|r_1 - r_2|)$$

$$r = |r_1 - r_2|$$

$g(r)$ -et radiális eloszlásfüggvénynek nevezzük, s $g(r) \rightarrow 1$, ha $r \rightarrow \infty$.

A csak $v(r)$ párerőkkel kölcsönható rendszereknél csupán a párkorrelációs függvény felhasználásával egyszerű

összefüggések nyerhetők [1].

A belső energia nem ideális része:

$$\frac{U}{N} - \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} g \int g(r) v(r) dr = 2\pi g \int_0^\infty r^2 g(r) v(r) dr \quad |1.7|$$

Az állapotegyenlet:

$$\frac{\beta p}{g} = 1 - \frac{1}{6} \beta g \int g(r) r \frac{dv(r)}{dr} dr = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta g \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{dv(r)}{dr} dr \quad |1.8|$$

A kompresszibilitási egyenlet:

$$k_B T \chi_T = 1 + g \int [g(r) - 1] dr = 1 + 4\pi g \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] dr \quad |1.9|$$

ahol $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ az izotermikus kompresszibilitás.

Az YBG-egyenletrendszer

A különböző többtest korrelációs függvények között egyszerű összefüggések vezethetők le. Deriváljuk a /1.6/ egyenletet r_1 szerint, s párkölcönhatás esetén:

$$\nabla_1 g^{(2)}(1,2) = -\beta \nabla_1 v(1,2) g^{(2)}(1,2) - \beta g \int \nabla_1 v(1,3) g^{(3)}(1,2,3) d3 \quad |1.10|$$

Általában az n-test korrelációs függvény deriválásából a

$$\nabla_1 g^{(n)}(r^n) = -\beta \sum_{j=2}^n \nabla_1 v(1, j) g^{(n)}(r^n) - \beta g \int \nabla_1 v(1, n+1) g^{(n+1)}(r^{n+1}) dr^{n+1}$$

Yvon-Born-Green /YBG/ egyenletrendszert nyerjük, mely az n-test korrelációs függvényt az eggyel magasabb rendű korrelációs függvényt az eggyel magasabb rendű korrelációs függvény-
nyel kapcsolja össze [6]. Ezen végtelen sok egyenletből álló egyenletrendszer közelítő megoldásához szükséges valamely lépésben az n+1-test korrelációs függvényre tett feltételezéssel lezárni az egyenletrendszert.

A párkorrelációs függvényre vonatkozó elméletek

Az egyensúlyi termodinamikai tulajdonságok számolásánál a párkorrelációs függvény mellett a többi többtest korrelációs függvény szerepe csekély. Így a rendszer potenciálja és párkorrelációs függvénye közti kapcsolat feltárása elsőrendű fontosságú. Először vizsgáljuk az YEG-egyenletrendszerből adódó elméletet, s tekintsük csupán az egyenletrendszer /1.10/ első egyenletét. Az egyenletrendszer lezárásához tegyük fel, hogy annak a valószínűsége, hogy az (1,2,3) pontban részecske legyen közelítőleg egyenlő azon valószínűségek szorzatával, hogy az (1,2), az (1,3) és a (2,3) helyen részecske található /Kirkwood szuperpozíciós feltételezés [7]/, azaz

$$g^{(3)}(1,2,3) = g^{(2)}(1,2) g^{(2)}(1,3) g^{(2)}(2,3) \quad /1.11/$$

/1.11/-et /1.10/-be helyettesítve az u.n. Born-Green egyenletet [6] nyerjük:

$$\nabla_1 [\log g(1,2) + \beta v(1,2)] = -\beta g \int \nabla_1 v(1,3) g(1,3) g(2,3) d3$$

mely egy nemlineáris integrodifferenciál egyenlet a párkorrelációs függvényre. A numerikusan nyerhető megoldások szerint a BG egyenlet csak kis sűrűségértékeknél szolgáltat megfelelő eredményt. A sikertelenség oka - mint a $g^{(2)}$ -ra vonatkozó számítógépes kísérletekből kiderült - a szuperpozíciós feltételezés pontatlansága, mely hiba az integrálás után hatványozottan jelentkezik.

Más jellegű feltételezéssel él a Percus-Yewick és a HNC /Hyper netted chain/ elmélet. Legyen az átlagos erő potenciálja

$$\nabla_1 w(1,2) = g \int \nabla_1 v(1,3) g^{(3)}(1,2,3) d3$$

s ezzel a párkorrelációs függvény:

$$g(1,2) = \exp \left\{ - \frac{u(1,2) + w(1,2)}{k_B T} \right\}$$

Azaz $w(1,2)$ indirekt kölcsönhatás, a közeg hatását veszi figyelembe, hol taszító, hol vonzó aszerint, hogy mennyire segíti /vagy gátolja/ a két részecske a közeg térkitöltési tendenciáját.

Vezessük be a $h(r) \equiv g(r) - 1$ teljes korrelációs függvényt, valamint Ornstein és Zernike [10] nyomán a

$$h(1,2) = c(1,2) + \int g^{(1)}(3) c(1,3) h(3,2) d3 \quad /1.12/$$

összefüggéssel az egyszerű szerkezetű $c(r)$ direkt korrelációs függvényt. A Percus-Yewick elmélet [8] a direkt korrelációs függvényre a következő feltételezéssel él:

$$h(r) - c(r) = e^{-\frac{u(r)}{k_B T}} - 1$$

azaz
$$c(r) = \left\{ 1 - \exp[\beta u(r)] \right\} g(r)$$

Vagyis $c(r) = 0$, valahányszor $u(r) = 0$.

Ezen összefüggés az/1.12/ egyenlettel együtt a Percus-Yewick egyenletet adja:

$$\exp[\beta u(r)] g(r) = 1 + \int [g(r-r') - 1] \left\{ 1 - \exp[\beta u(r')] \right\} g(r') dr'$$

Rövid hatótávolságú kölcsönhatások esetén ezen egyenlet szolgáltatja jelenleg a legpontosabb eredményeket. Értékét külön növeli, hogy kemény gömb rendszer esetén egzakt megoldása létezik. /1.3 fejezet/

A HNC-elméletben [9] a direkt korrelációs függvény a

$$c(r) = -\beta u(r) + h(r) - \log[h(r) + 1]$$

összefüggéssel adott, s /1.12/-vel kapható a HNC-egyenlet:

$$\log g(r) + \beta v(r) = g \int [g(r-r')^{-1}] [g(r')^{-1} - \log g(r') - \beta v(r')] dr'$$

A HNC-egyenletből h-c szerinti linearizálással a PY-egyenlet megkapható, s a diagram-analízis is azt mutatja, hogy a HNC-egyenlet a perturbációs sor több tagját tartalmazza. Így azt váránk, hogy a HNC-elmélet vezet a jobb eredményekre. Ez azonban csak ionos rendszerek esetén van így, rövid hatótávolságú kölcsönhatások esetén a PY-egyenlet a pontosabb, melynek oka valószínűleg az, hogy a PY-egyenlet a perturbációs sor egymást semlegesítő tagjait hagyja el.

Végül megemlítjük, hogy történtek kísérletek a fenti elméletek továbbfejlesztésére, amikor is az egyenletekben további tagokat is figyelembe vettek [11]. Ezen elméletek, noha lényegesen bonyolultabb egyenleteket szolgáltatottak, nem javították lényegesen a numerikus egyezést.

3. A kemény gömb rendszer tulajdonságai

A kemény gömb eloszlása az egyik legegyszerűbb, s ezért elméletileg és számítógépes "kísérletekkel" is az egyik leginkább vizsgált rendszer, s jelenleg az egyetlen, melynek tulajdonságait kielégítő pontossággal ismerjük. A következőkben először a PY-elmélet eredményeit tárgyaljuk, majd ezeknek a számítógépes kísérletekkel való összevetése után az empirikusan módosított, pontos változatokat is megadjuk.

A kemény gömb rendszerben a párpotenciál:

$$v(r) = \begin{cases} 0 & r > \sigma \\ \infty & r \leq \sigma \end{cases}$$

melynek végtelen ugrása miatt a párkorrelációs függvénynek az $r=0$ helyen szakadása van

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 & r < \sigma \\ g(r) &\neq 0 & r \geq \sigma \end{aligned}$$

Az

$$y(r) = \exp[\beta u(r)] g(r) = e^{-\beta w(r)}$$

kifejezésben azonban csak a közegnek a két részecske elhelyezkedésére gyakorolt hatásától függ, s így az $r=\sigma$ helyen is folytonos [1], ezért a továbbiakban az $y(r)$ függvénnyel érdemes számolni.

Fejezzük ki az /1.13/ PY-közelítést az $y(r)$ -rel:

$$c(r) = y(r) [\exp(-\beta u(r)) - 1]$$

mely a kemény gömbök esetén a

$$\begin{aligned} c(r) &= -y(r) & r < \sigma \\ c(r) &= 0 & r > \sigma \end{aligned} \quad |1.14|$$

alakra egyszerűsödik. /1.14-et az /1.12/ Ornstein-Zernike összefüggésbe helyettesítve $y(r)$ -re egy viszonylag egyszerű alakú integrálegyenletet kapunk:

$$y(r) = 1 + \rho \int_{r' < \sigma} y(r') dr' - \rho \int_{\substack{r' < \sigma \\ |r-r'| > \sigma}} y(r') y(r-r') dr'$$

Thiele [12] és Wertheim [13] megmutatta, hogy ezt az egyenletet Laplace-transzformálás segítségével egzaktul meg lehet oldani. A megoldás szerint $y(r)$ első két deriváltja folytonos az $r=\sigma$ helyen, s a direkt korrelációs függvény egy harmadrendű polinom:

$$\begin{aligned} c(x) &= -[a + bx + cx^3] & x < 1 \\ c(x) &= 0 & x > 1 \end{aligned} \quad |1.15|$$

ahol $x = \frac{r}{\sigma}$, s az $\eta = \rho \frac{\sigma^3 \pi}{6}$ pakolási arány segítségével az együtthatók a következőképpen fejezhetők ki:

$$a = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad b = -\frac{3}{2}\eta \frac{(2+\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad c = \frac{1}{2}\eta \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

Az $\gamma \cdot g(\gamma)$ függvény Laplace-transzformáltja pedig

$$\frac{1}{\sigma^2} \int_0^\infty \gamma g(\gamma) e^{-\frac{t}{\sigma}\gamma} d\gamma = \frac{t L(t)}{12\eta [L(t) + S(t)e^t]} = G(t)$$

|1.16|

$$L(t) = 12\eta \left[\left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)t + 1 + 2\eta \right]$$

$$S(t) = -12\eta(1+2\eta) + 18\eta^2 t + 6\eta(1-\eta)t^2 + (1-\eta)^2 t^3$$

A röntgen-szórás kísérletekkel mérhető, s $g(\gamma)$ Fourier-transzformáltjával kapcsolatos szerkezeti faktor definíció szerint:

$$S(k) = 1 + g \int [g(\gamma) - 1] \exp(i k \gamma) d\gamma \quad |1.17|$$

A PY-elmélet alapján:

$$S(k\sigma) = \{1 - g c(\sigma k)\}^{-1}$$

ahol a direkt korrelációs függvény értéke a reciprok térben:

$$c(k\sigma) = -4\pi\sigma^3 \int_0^1 ds s^2 \frac{\sin(s k \sigma)}{s k \sigma} (a + b s + c s^3)$$

A Percus-Yevick egyenlet közelítő volta miatt a különböző módokon származtatott állapotegyenletek alakja kissé eltérő.

Igy az /1.19/-ből származtatott "kompresszibilitási" állapotegyenlet szerint:

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1-\eta)^3}$$

Az /1.8/ egyenletből nyerhető u.n. viriál /vagy nyomás/ egyenlet:

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$$

Az egzakt, de bonyolult számítógépes számításokkal nyerhető viriál sorfejtés szerint [14] :

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.365\eta^3 + 28.24\eta^4 + 39.5\eta^5 + 56.5\eta^6 + \dots \quad |1.18|$$

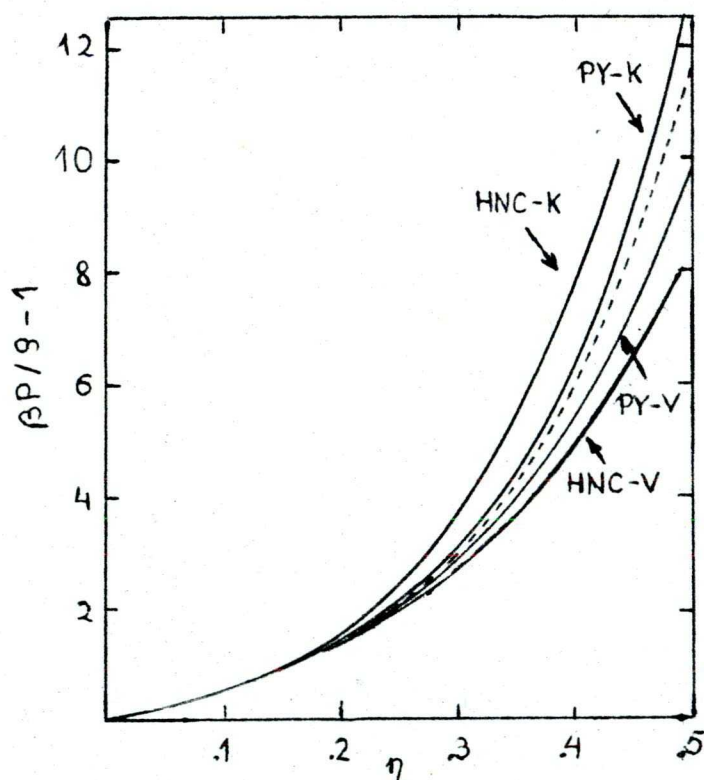
Carnahan és Starling [15] egy a /1.18/ sort jól közelítő empirikus kifejezést talált:

$$\frac{\beta P^{cs}}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad |1.19|$$

Érdemes megjegyezni, hogy

$$\frac{\beta P^{cs}}{\rho} = \frac{2}{3} \frac{\beta P^b}{\rho} + \frac{1}{3} \frac{\beta P^v}{\rho}$$

A 2. ábrán a különböző elméletekből számolt állapotegyenletek láthatók η függvényében. A HNC egyenletek lényegesen rosszabb eredményt adnak- különösen nagyobb sűrűségeknél- mint a PY egyenletből számoltak.



2. ábra

A kemény gömb rendszer állapotegyenlete különböző elméletekből számolva. A "K" és a "V" index a kompresszibilitási /1.9/ ill. a viriál /1.8/ egyenletből számolt értékeket jelöli. Szaggatott vonallal a pontosnak tekinthető CS-egyenlet /1.19/ van ábrázolva

Az állapotegyenletek integrálásával a szabad energia kifejezések meghatározhatók:

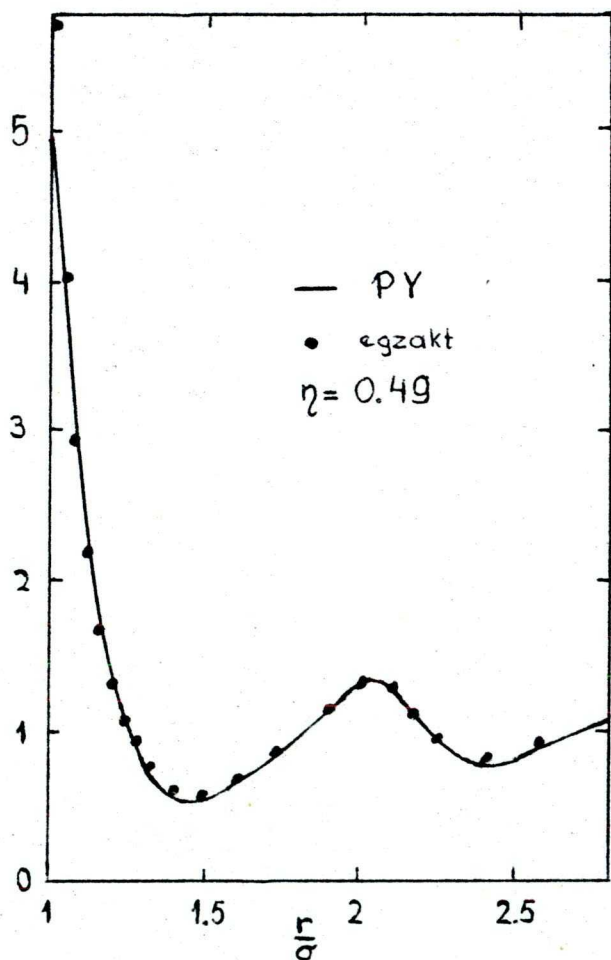
$$F^{\eta}(\eta) = k_B T \left[-(a+1) \ln(1-\eta) + \frac{2a}{\eta-1} + \frac{a+3}{2(\eta-1)^2} + \frac{3}{2}(a-1) \right] \quad / 4.20 /$$

virial e. $a=-3$

kompr.e. $a=0$

CS-e. $a=-1$

Az/1.16/ Laplace transzformáció invertálásával a párkorrelációs függvény meghatározható.



3.

3. ábra

A kemény gömb rendszer párkorrelációs függvénye a fázisátalakulási pont közelében / $\eta=0.49$ /. — PY megoldás, ... számítógépes "kísérlet" eredménye [1] .

A 3. ábrán a PY megoldást a számítógépes kísérletek eredményével hasonlítjuk össze a fázisátalakulási pont közelében $\eta=0.49$ -nél. Az ábráról látható, hogy a PY megoldás túl kicsi első maximumot szolgáltat, és más hullámhossz szerint oscillál, mint a pontos függvény. Verlet és Weis féle empirikus módosítása javítja az eredményt. Az általuk javasolt párkorrelációs függvény [16]:

$$q\left(\frac{\sigma}{\sigma'}, \eta\right) = q_0\left(\frac{\sigma}{\sigma'}, \eta'\right) + \delta q_1\left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right) \quad |1.21|$$

Itt q_0 a PY egyenlet megoldása, csak az oszcilláció periódusának javítása érdekében:

$$\eta' = \eta - \eta^2/16$$

módosított pakolási arány mellett. A δq_1 függvény szerepe az első maximum értékének beállítására. Az erre választott függvényalak:

$$\delta q_1\left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right) = \frac{A}{\sigma} \cdot \frac{\sigma}{\sigma'} \exp[-\mu\sigma(\frac{\sigma}{\sigma'}-1)] \cdot \cos[\mu\sigma(\frac{\sigma}{\sigma'}-1)]$$

Az A és a μ paramétert úgy választották, hogy az állapotegyenlet illetve a kompresszibilitás megfelelőnek adódjon:

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{3}{4} \frac{\eta^2(1-0.7117\eta'-0.114\eta'^2)}{(1-\eta')^4}; \quad \mu\sigma = \frac{24A/\sigma}{\eta'q_0(1,\eta')} ; \quad q_0(1,\eta') = \frac{1}{2} \frac{2+\eta'}{(1-\eta')^2}$$

A /1.21/ kifejezés a fázisátalakulási pontnak megfelelő sűrűségekig 1%-os pontosságon belül leírja a számítógépes kísérletek eredményeit.

4. Perturbációs elméletek

Reális folyadékok termodinamikai tulajdonságait ki-

elégítő pontossággal a párpotenciálból közvetlenül nem tudjuk meghatározni. A sűrűség szerinti sorfejtés ugyanis lassan konvergál, s a magasabb rendű tagok számítása nagyon bonyolult. A párkorrelációs függvényre vonatkozó integrálegyenletek megoldása pedig nagyon hosszadalmas. Az egyetlen járható út a lényegileg pontosan ismert kemény gömb rendszer termodinamikai tulajdonságaira visszavezetni a számítást. Történetileg először van der Waals járt el így, mikor a reális gázokat a párpotenciál erős taszító részének idealizálásával kemény gömbökként kezelte. Ashcroft és Lekner [17] mutatta meg, hogy megfelelően választott kemény gömb szerkezeti faktor kielégítően használható olvadt fémek jellemzésére. Megállapításuk szerint az ekvivalens kemény gömb rendszer pakolási aránya minden fémre közelítőleg $\eta = 0.45$.

A következőkben az ekvivalens referencia rendszer választás kérdéseiről szólnunk. A λ -sorfejtés egy tetszőleges rendszer és a referencia-rendszer közti kapcsolatot írja le. Ha a kemény gömb eloszlás a referencia rendszer, akkor ezzel a feladatot megoldottuk. Amennyiben nem, akkor további megfontolásokra van szükség a referencia rendszerhez tartozó kemény gömb rendszer kiválasztásához.

A λ -sorfejtés

Tekintsünk egy rendszert, ahol a párpotenciál egy λ paraméter függvénye. Legyen speciálisan:

$$U_\lambda = U_0 + \lambda U$$

U_λ $\lambda=1$ esetben a valódi rendszert, $\lambda=0$ esetén a referencia rendszert adja. /Fejtsük sorba a szabad energiát λ sze-

rint $\lambda=0$ körül:

$$F = F(\lambda=0) + \left. \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \cdot 1 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F(\lambda)}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} 1^2 + \dots$$

Bevezetve a teljes perturbációs energiát:

$$W_N = \sum_{i < j}^N w(i, j)$$

a szabad energia u.n. magas hőmérsékletű sorfejtését kapjuk [18] :

$$\beta F = \beta F_0 + \beta \langle W_N \rangle_0 - \frac{1}{2} \beta^2 (\langle W_N^2 \rangle_0 - \langle W_N \rangle_0^2) + \dots \quad /1.22/$$

A sorfejtés n-edik tagja W_N átlagos fluktuációból, azaz $\langle [W_N - \langle W_N \rangle_0]^n \rangle$, $n \leq N$ képzett kombináció [18] .

Igy a perturbált rendszer szabad energiáját a referencia rendszerre vett átlagok végtelen soraként kaptuk. Az első korrekció kifejezhető a párkorrelációs függvénnyel:

$$\langle W_N \rangle_0 = \frac{1}{2} g \int g(1,2) w(1,2) d\mathbf{r}_{12}$$

A sorfejtés másodrendű tagja már a párkorrelációs függvény λ -szerinti deriváltját is felhasználja, s így végeredményként bonyolult, 3- és 4-test korrelációs függvényeket is tartalmazó kifejezésre jutunk [1] . Általában az n-edik tag számításához a korrelációs függvényeket $2n$ rendig kell ismerni, s ez szinte megoldhatatlanul bonyolult problémához vezet.

A variációs közelítés

A /1.22/ sorfejtés érdekes tulajdonsága, hogy az elsőrendű közelítés tetszőleges referencia rendszer esetén

a szabad energia felső korlátját adja. Az állítás a Gibbs-Bogoliubov egyenlőtlenségből következik [19], [20]. Legyen ugyanis két integrálható, nem negatív, kölönben tetszőleges a konfigurációs térben értelmezett eloszlásfüggvény $E(\gamma^N)$ és $G(\gamma^N)$, melyekre fennáll:

$$\int E(\gamma^N) d\gamma^N = \int G(\gamma^N) d\gamma^N$$

Ezen eloszlásfüggvények kielégítik a következő egyenlőtlenséget:

$$\int E(\gamma^N) \log E(\gamma^N) d\gamma^N \geq \int E(\gamma^N) \log G(\gamma^N) d\gamma^N \quad / 1.23 /$$

A bizonyítás egyszerű átalakítással történik:

$$\begin{aligned} & \int E(\gamma^N) \log E(\gamma^N) d\gamma^N - \int E(\gamma^N) \log G(\gamma^N) d\gamma^N = \\ & = \int G(\gamma^N) \left[\frac{E(\gamma^N)}{G(\gamma^N)} \log \left(\frac{E(\gamma^N)}{G(\gamma^N)} \right) - \frac{E(\gamma^N)}{G(\gamma^N)} + 1 \right] d\gamma^N \end{aligned}$$

az integrál pedig nem-negatív, mert $x \log x \geq x-1$ tetszőleges x -re.

E-re és G-re két speciális választást teszünk.

Az első:

$$\begin{aligned} E(\gamma^N) &= \exp \{ \beta [F_0 - V_0(\gamma^N)] \} \\ G(\gamma^N) &= \exp \{ \beta [F - V(\gamma^N)] \} \end{aligned}$$

/1.23/-ből pedig következik, hogy

$$F \leq F_0 + [\langle V \rangle_0 - \langle V_0 \rangle_0] = F_0 + \langle W_N \rangle_0. \quad /1.24/$$

S ez állításunk igazolását jelenti.

Most cseréljük meg E és G definícióit:

$$\begin{aligned} E(\gamma^N) &= \exp \{ \beta [F - V(\gamma^N)] \} \\ G(\gamma^N) &= \exp \{ \beta [F_0 - V_0(\gamma^N)] \} \end{aligned}$$

/1.23/-ba behelyettesítve:

$$F \geq F_0 + \langle w_N \rangle$$

Azaz most a perturbációt a perturbált rendszerre kell átlagolni, s így ez az összefüggés kevésbé hasznos.

Párkölcsönhatás esetén tehát a következő egyenlőtlenségek teljesülnek:

$$F_0 + \frac{1}{2} \int g(r) w(r) dr \leq F \leq F_0 + \frac{1}{2} \int g(r) w(r) dr \quad | 1.25 |$$

Monte-Carlo típusu számításokkal való összevetés szerint Lennard-Jones típusu párpotenciál esetén a legkisebb felső határ kb 5%-kal van az igazi szabad energia felett.

Az /1.25/ egyenletből variációs módszerrel meghatározhatjuk a szabad energia legkisebb felső korlátját, s a további számításokban a szabad energiát ezzel a legkisebb felső korláttal helyettesítjük. Így, ha a referencia rendszer egy α paraméter függvénye, akkor ennek az adott rendszerre legjobban közelítő értékére fennáll:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right|_{V,T} = 0 \quad \left(\text{és} \quad \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} \right|_{V,T} > 0 \right) \quad | 1.26 |$$

Igy a rendszer közelítő entrópiája

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\alpha} - \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{V,T} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \Big|_V = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\alpha} = S_\alpha \quad | 1.27 |$$

meg egyezik a referencia rendszer entrópiájával.

A taszító potenciál kezelése

A reális folyadékok párpotenciálja egy erős taszító és egy lágy vonzó kölcsönhatásból áll. Természetes dolog a taszító potenciállal leírt eloszlást választani referencia rendszer-

nek, míg a vonzó tagot perturbációként kezelni. A számítás problémája, hogy a taszító rendszer tulajdonságai nem elegendően jól ismertek, s így azokat a kemény gömb eloszlás tulajdonságaira kell visszavezetni.

Az első módszer Rowlinsontól származik [21], melyet később Barker és Henderson általánosított [22]. Rowlinson a

$$v_0(r, n) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad /1.28/$$

potenciállal leírt "lágy gömb" rendszer szabad energiáját $1/n$ szerint elsőrendig sorba fejtette. Eredménye szerint a "lágy gömb" rendszerhez tartozó ekvivalens kemény gömb rendszerben az átmérő:

$$d = \sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/n} \left(1 + \frac{\gamma}{n} \right) \quad /1.29/$$

ahol $\gamma = 0.5772 \dots$ az Euler állandó.

Rowlinson módszere, mivel csak elsőrendű tagokat tartalmaz, csupán kis sűrűségeknél ad jó eredményt.

Az eljárást tetszőleges $v(r)$ taszító potenciál eseteére Barker és Henderson általánosította. Számításuk szerint az ekvivalens kemény gömb átmérő:

$$d_B = \int_0^\infty \{ 1 - \exp[-\beta v(r)] \} dr \quad /1.30/$$

Az /1.28/ "lágy gömb" potenciálra az integrálás explicite elvégezhető:

$$d_B = \sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/n} \Gamma \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/n} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{n} + O \left(\frac{1}{n^2} \right) \right\}$$

mely $1/n$ rendig Rowlinson eredményét szolgáltatja.

Anderson, weeks és Chandler /AWC/ más úton indult el [23]. Észrevették, hogy a szabad energia az $\phi(r) = \exp[-\beta v(r)]$ Boltzman-faktor funkcionálja. Kemény gömb rendszerben

$\epsilon_d(r) = H(r-d)$ a H Heaviside-féle lépcsőfüggvény, s egy erősen taszító potenciállal bíró rendszerben az eltérés egy alkalmasan választott lépcsőfüggvénytől csak egy szűk ξ_d tartományon jelentős. Az $\Delta\epsilon(r) = \epsilon(r) - \epsilon_d(r)$ szerint a szabad energia kifejtése [23] :

$$F = F_d + \frac{1}{2} \beta^2 \int y_d(r) \Delta\epsilon(r) dr + \dots \quad |1.31|$$

A sorfejtés magasabb rendű tagjai többtest korrelációs függvényeket is tartalmaznak. Az ekvivalens kemény gömb rendszert az AWC módszerben úgy választjuk, hogy a /1.31/ sorban az elsőrendű korrekció eltűnjön:

$$\int_0^\infty r^2 y_d(r) \Delta\epsilon(r) dr = 0 \quad |1.32|$$

Az ilyen átmérőjű kemény gömb rendszer szabad energiája jól közelíti az eredeti rendszerét:

$$F = F_d [1 + O(\xi^4)] \quad |1.33|$$

A párkorrelációs függvény pedig:

$$g(r) = \exp[-\beta v(r)] y_d(r) [1 + O(\xi^2)] \quad |1.34|$$

Az /1.30/ alatti Barker-Henderson feltétel az /1.32/ AWC egyenlet közelítéseként megkapható. Fejtsük az $r^2 y_d(r)$ függvényt $r=d$ körül sorba:

$$r^2 y_d(r) = \sigma_0 + \sigma_1 \left(\frac{r}{d} - 1\right) + \frac{1}{2} \sigma_2 \left(\frac{r}{d} - 1\right)^2 + \dots$$

$$\text{ahol} \quad \frac{\sigma_n}{d^n} = \left. \frac{d^n}{dr^n} r^2 y_d(r) \right|_{r=d}$$

Most az AWC egyenlet alakja:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sigma_n}{n!} I_n = 0 \quad |1.35|$$

$$I_n = \int_0^\infty \left(\frac{r}{d} - 1\right)^n \Delta\epsilon(r) dr = -\frac{1}{n+1} \int_0^\infty \left(\frac{r}{d} - 1\right)^{n+1} \frac{d}{dr} \exp[-\beta v(r)] dr \quad |1.36|$$

/1.36/-ban egy lépcsőfüggvény alakú $v(r)$ deriváltja $\delta(r-d)$, s ezért meredek párpotenciál esetén /1.35/-ban az egymás után következő tagok nagysága gyorsan csökken. Az $n=0$ -ás tagot megtartva parciális integrálás után visszakapjuk /1.30/-at.

Az AWC és a BH feltételből számolt ekvivalens kemény gömb átmérők között nincs lényeges eltérés. Elvi különbség viszont, hogy míg az AWC-átmérő hőmérséklet és sűrűségfüggő, addig a BH-féle csak hőmérsékletfüggést tartalmaz, s így az AWC-elmélet a konkrét fizikai problémákban jobb eredményt szolgáltat.

Az AWC-elméletben egy reális probléma esetén a párpotenciál szétválasztása referencia rendszerre és perturbációra a következő módon történik:

$$v(r, g) = v_0(r, g) + w(r, g)$$

ahol:

$$v_0(r, g) = \begin{cases} v(r, g) - v_{\min} & r \leq r_{\min} \\ 0 & r > r_{\min} \end{cases}$$

$$w(r, g) = \begin{cases} v_{\min} & r \leq r_{\min} \\ v(r, g) & r > r_{\min} \end{cases}$$

/ $r_{\min}$ ill. $v_{\min}$ a párpotenciál minimum helye ill. az itt felvett értéke/

A rendszer szabad energiája pedig:

$$F = F_0 + 2\pi g \int_0^{\infty} r^2 g_0(r) w(r, g) dr$$

ahol F_0 és $g_0(r)$ az /1.33/ ill. /1.34/ egyenletek által meghatározott.

II. AZ EGYSZERŰ FÉMEK KOHÉZIÓJA

A fémes kötés kvalitatív értelmezése a harmincas években született meg. Eszerint a fématomoknak a kötésben résztvevő elektronjai "kollektivizálódnak", az egész kristályt behálózó molekula pályán mozognak és az összes ion vonzó potenciáljának hatásaként egy-egy elektron energiája átlagosan alacsonyabb, mint egyetlen ionhoz kötött atomi állapotában. A megvalósuló rácsállandót és a fém kompresszibilitását az elektrongáz kinetikus energiájának és a potenciális energiának a "kompromisszuma" határozza meg.

Az első jelentős lépést az elmélet fejlődésében Wigner, Seitz és Fuch [24] munkái jelentették. A Hellmann és Kassatotchkin [25] által bevezetett, majd a 60-as években újra felfedezett pszeudopotenciált felhasználó, az elektronfolyadék válaszfüggvényein alapuló elmélet [26] , [27] , [28] , elsődlegesen a nem-átmeneti fémek és ezek ötvözeteknek leírására alkalmas, ahol a fémes kötést az atomi "s" és "p" pályákról leszakadt elektronok létesítik. Az elmélet átveszi az eredeti hipotézist: első közelítésben az ionok közötti elektronfolyadék homogén. A számítás lemond a hullámfüggvénynek a mag közelében való meghatározásáról. minthogy a fémes kötésben elsősorban az ionok közti teret kitöltő elektronfolyadéknak van lényeges szerepe. A fém energiájában az ionoknak az eredetileg homogén elektronfolyadékot polarizáló hatása perturbációs sorként jelenik meg, melynek egymás után következő tagjai térfogati energiát, két ion között az elektronok által közvetített párkölcsönhatást, háromtest-erőket stb. képviselnek.



Igy egy ion tulajdonságait egy-két paraméterrel jellemző pszeudopotenciállal, mint "bemenő" adattal gyorsan konvergáló sor segítségével megkaphatjuk a fém kohéziós tulajdonságait. A számítások során - különösen a többvegyértékű fémek esetén - fellépő pontatlanságok oka az, hogy az egymást kompenzáló energia tagok összegéből adódik a kohéziós energia kb. tízszer kisebb észlelt értéke.

1. A teljes energia adiabatikus közelítésben

Tekintsük az N darab Z töltésű pozitív ionból és az NZ számú elektronból álló /semleges/ rendszer energiáját. Ha az ionok pontszerű, szerkezet nélküli objektumok volnának akkor az elektronokra nézve mindegyik ion egy Coulomb-szerű potenciálforrást képviselne. Azonban, mivel éppen az iontörzs különbözteti meg az /azonos vegyértékű/ fémeket, ezért az iontörzsnek az elektronokra gyakorolt hatását egy $v(r)$ potenciállal vesszük figyelembe, amelyről a törzselektronok lokalizáltsága miatt feltesszük, hogy az iontól "elegendően" távol Coulomb-szerű. Az iontörzsokről feltételezzük, hogy lezárt elektronhéjakkal rendelkeznek, így elektroneloszlásuk és potenciáljuk egyaránt gömbszimmetrikus.

A fentiek alapján a rendszer egy ionra jutó energiája:

$$H = \frac{1}{N} \sum_e \frac{P_e^2}{2M} + \frac{1}{2N} \sum_e \sum_{e \neq m} \frac{Z^2 e^2}{|R_e - R_m|} + \frac{1}{N} \sum_e \sum_i v(R_e - r_i) + \frac{1}{N} \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2N} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad |2.4|$$

ahol P_e ill. p_i az ionok ill. az elektronok impulzusát, R_e az iontömegközéppont és r_i az elektronok koordinátáit jelöli, és e az elektron töltése. Az ionok közti kölcsönhatásról fel-

tehető, hogy az Coulomb-taszítás.

A felírt energia tagok - ha a rendszer méreteit minden határon túl növeljük - divergens kifejezések lesznek. Valójában az egy ionra jutó potenciális energia természetesen véges, hiszen egy adott iontól távolodva egymás hatását semlegesítő pozitív és negatív töltésű héjak véges potenciált eredményeznek. Hogy a formálisan divergens kifejezésektől megszabaduljunk, kissé átalakítjuk /2.1/-et:

$$H = H_{ii} + H_{ie} + H_{ee}$$

ahol a H_{ii} ion-ion energia:

$$H_{ii} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + V_{ii}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N) \quad /2.2/$$

$$V_{ii} = \frac{1}{2N} \sum_i \sum_{m \neq i} \frac{Z^2 e^2}{|\underline{R}_i - \underline{R}_m|} - \frac{1}{N} \sum_i Z e^2 \int \frac{g_0 d\underline{x}}{|\underline{R}_i - \underline{x}|} + \frac{e^2}{2N} \int d\underline{x} \int d\underline{x}' \frac{g_0 g_0}{|\underline{x} - \underline{x}'|}$$

Az ionok Coulomb-taszításához hozzáadtunk egy hipotetikus, ze_0 töltéssűrűségű / $g_0 = z/\Omega$, ahol Ω az egy ionra jutó térfogat/, homogén, mozdulatlan negatív háttérrel való kölcsönhatás energiáját, valamint ennek a háttérnek saját energiáját, és így semleges, egyszerű szerkezetű rendszer energiáját kaptuk.

Hasonlóan az elektronokat is egy mozdulatlan semlegesítő pozitív háttérre helyezve:

$$H_{ee} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2N} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} - \frac{1}{N} \sum_i e^2 \int \frac{g_0 d\underline{R}}{|\underline{r}_i - \underline{R}|} + \\ + \frac{e^2}{2N} \int g_0 d\underline{R} \int g_0 d\underline{R}' \frac{1}{|\underline{R} - \underline{R}'|}$$

Végül az eddig hozzáadott tagok összegének levonásával az ion-elektron kölcsönhatás:

$$H_{ie} = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \sum_i v(\underline{R}_{\ell} - \underline{r}_i) + \frac{1}{N} \sum_{\ell} Z e^2 \int \frac{e_0 d\underline{r}}{|\underline{R}_{\ell} - \underline{r}|} \quad (2.3)$$

Ezzel három véges energiakifejezést nyertünk. Kvantummechanikai számolás esetén a részecskék impulzusai és koordinátái operátorok, s a teljes energia:

$$E = \langle \psi | \hat{H}_{ii} + \hat{H}_{ie} + \hat{H}_{ee} | \psi \rangle$$

ahol ψ az ion-elektron rendszer hullámfüggvénye. A hullámfüggvény meghatározásáról - sokrészecske rendszerről lévén szó - le kell mondanunk, közelítésekre vagyunk utalva.

Az első lépésben az adiabatikus közelítés által adott egyszerűsítést használjuk ki. A nagyobb tömegű ionok mozgása általában lassúbb, mint az elektronoké, ezért első közelítésben rögzítettnek tekintjük az $\underline{R}_i$ ionkoordinátákat és megkeressük az elektronok legalacsonyabb, alapállapotú energiáját és hullámfüggvényét, mely egy meghatározott $\underline{R} = \{ \underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N \}$ ionkonfigurációhoz tartozik:

$$\hat{H}_{ee} \psi_{ee}^{(R)} = E_{ee}^{(R)} \psi_{ee}^{(R)} = \left\{ \hat{H}_{ie}(\underline{R}_i, \hat{\underline{r}}_i) + \hat{H}_{ee}(\hat{\underline{p}}_i, \hat{\underline{r}}_i) \right\} \psi_{ee}^{(R)} \quad (2.4)$$

A rendszer hullámfüggvényére a

$$\psi = \psi_{ee}^{(R)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N2}) \cdot \Phi(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N)$$

feltevést téve a teljes energiát a

$$\left\{ \frac{1}{N} \sum_{\ell} \frac{p_{\ell}^2}{2M} + V_{ii}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N) + E_{ee}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N) \right\} \Phi = E \Phi$$

Schrödinger-egyenlet megoldása adja. A kristály alapállapota $T=0^\circ\text{K}$ hőmérsékleten az az ionkonfiguráció, melynél az energia

minimális. Ezek után az egyes energiátagok vizsgálatára térünk át egy rendezetlen rendszer esetében.

2. Az elektrosztatikus energia

A /2.2/ kifejezés első tagja a Coulomb-féle párok között kölcsönható rendszer energiája, mely a párkorrelációs függvénnyel /1.7/-szerint a

$$V_{ii}^{(1)} = \frac{1}{2} q_0 \int q(r) \frac{Ze^2}{r} dr$$

alakban fejezhető ki. /2.2/-ben a harmadik tag a másodiknak $-1/2$ szöröse, így a negatív háttéren lévő ionrendszer energiája:

$$V_{ii} = \frac{1}{2} q_0 \int (q(r) - 1) \frac{Ze^2}{r} dr \quad (2.5)$$

/2.5/-öt /1.17/ szerinti a szerkezeti faktorról kifejezve:

$$V_{ii} = \frac{Ze^2}{\pi} \int_0^\infty [S(q) - 1] dq$$

A szerkezetre jellemző M Madelung-állandót a következő egyenlettel vezetjük be:

$$V_{ii} = - \frac{Ze^2}{2} \cdot \frac{M}{R_a} \quad \left(\frac{4\pi R_a^3}{3} = \Omega \right)$$

A Percus-Yevick egyenlet kemény gömb rendszerre történő analitikus megoldásából adódó párkorrelációs függvénnyel a Madelung-állandó egyszerűen számítható. Ugyanis a /2.5/ egyenletet átírva:

$$V_{ii} = 2\pi q_0 Ze^2 \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{d^2} \int_0^\infty r (g^{PY}(r) - 1) e^{-\frac{t}{d}r} dr$$

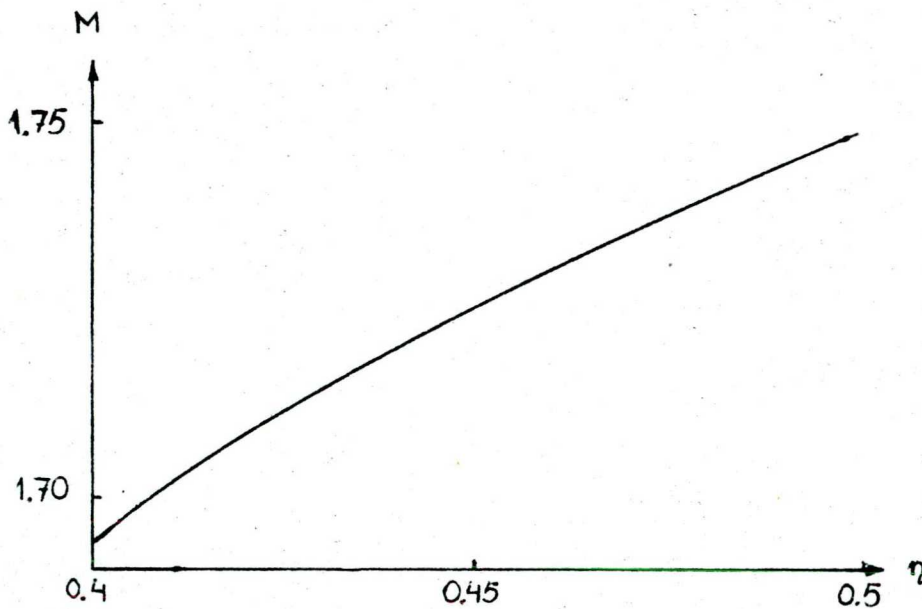
mely integrál /1.16/ szerint elvégezhető. Felhasználva, hogy az /1.16/ ban szereplő $G(t)$ függvényre:

$$G(t) = \frac{1}{t^2} - \frac{0.5 - 0.1\eta + 0.05\eta^2}{1 + 2\eta} + O(t^2)$$

a Madelung állandóra az

$$M(\eta) = \frac{6\eta^{2/3}}{1+2\eta} \left(1 - \frac{1}{5}\eta + \frac{1}{10}\eta^2 \right)$$

összefüggést nyerjük. $M(\eta)$ -t a pakolási arány függvényében a 4. ábra mutatja.



4. ábra

A Madelung-állandó η függése kemény gömb rendszerben.

Értéke növekvő η -val, a szerkezet rendeződésével nő, de alatta marad a kristályos szerkezeteknél felvett értékénél mely néhány egyszerű szerkezetre a következő:

egyszerű köbös	1.76012
lapcentrált köbös	1.79175
tércentrált köbös	1.79186

hexagonális szoros ill.	1.79168
fehér-ón szerkezet	1.7733
egyszerű hexagonális	1.77464

A negatív háttéren mozgó ionrács önmagában nem stabil, az energia kifejezésében ezért további tagokat /külső kényszert/ is figyelembe kell venni, hogy megfelelő fémmódelt nyerjünk. Ezt a kényszert az elektronok jelenléte szolgáltatja.

3. A homogén elektronfolyadék

Az E_e elektronenergiát egzaktul meghatározni nem tudjuk. A problémát tovább egyszerűsíthetjük, ha /2.4/-ben elhanyagoljuk az ionok helyét és valódi potenciálját tartalmazó H_{ii} -tagot, és csak a

$$\hat{H}_{ee}(\hat{p}_i, \hat{r}_i) \psi_e^{(0)} = E_e^{(0)} \psi_e^{(0)}$$

egyenletet tekintjük. Az elkent pozitív háttéren mozgó homogén elektronfolyadék problémájának megoldása is bonyolult számítási módszereket igényel [29]. A megoldás során egy közelítőleg jó sajátfüggvényrendszerrel választunk, s perturbációszámítással keressük fel a megfelelő sajátértéket. A kapott energia az elektronok kinetikus, kicserélődési és korrelációs energiájának összege:

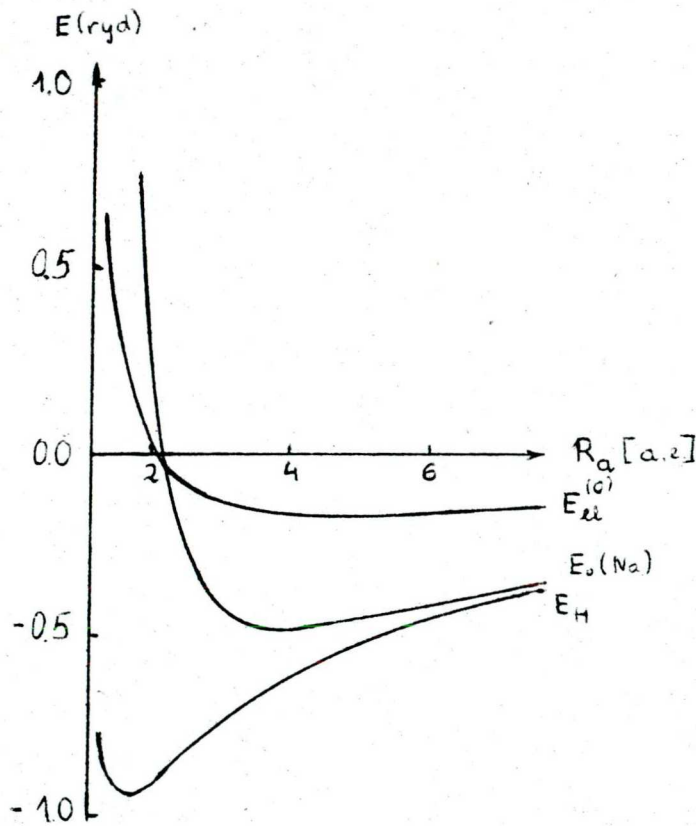
$$E_e^{(0)} = Z \left(2.21/r_s^2 - 0.916/r_s + \epsilon_{\text{corr}}(r_s) \right)$$

Az un. korrelációs energiára többféle becslés is ismeretes, melyek közel azonos értékeket szolgáltatnak. Mi a fémfizikában általánosan használt Nozieres-Pines interpolációs formulával [29] számolunk:

$$\epsilon_{\text{corr}} = -0.115 + 0.031 \log(r_s)$$

r_s -t az $\Omega/2 = \frac{4\pi r_s^3}{3}$ kifejezés definiálja./

Az $E_{\text{el}}^{(0)}$ görbe minimummal rendelkezik /5. ábra/, azonban fémmodellnek mégsem jó, mert túl kicsi kohéziós energiát szolgáltat. Figyelembe kell tehát venni az ion-elektron kölcsönhatást is.



5. ábra

A nátrium kohéziós energiája R_a függvényében / $E_0(\text{Na})$ /.

$E_{\text{el}}^{(0)}$ a homogén elektron-folyadék energiája, E_H a hidrogén fémes módosulatának energiája $E_H = V_H + E_{\text{el}}^{(0)}$.

4. Az átlagos ion-elektron kölcsönhatás

A H_{ie} kölcsönhatást bontsuk két részre:

$$H_{ie} = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \left\{ \sum_i v(r_i - R_{\ell}) - \int v(r - R_{\ell}) \frac{Z}{\Omega} d\mathbf{r} \right\} + \\ + \frac{1}{N} \sum_{\ell} \int \left\{ v(r - R_{\ell}) + \frac{Ze^2}{|r - R_{\ell}|} \right\} \frac{Z}{\Omega} d\mathbf{r}$$

Az első tag átlagértéke az elektronfolyadék alapállapotában zérus, míg a másodiké ℓ -től független tagok összege:

$$\langle H_{ie} \rangle = \frac{Z^2}{\Omega} \left\{ \frac{1}{Z} \int [v(r) + \frac{Ze^2}{r}] d\mathbf{r} \right\} = \frac{Z^2}{\Omega} b = E_d^{(1)}$$

A "b" állandó, amint a definíciója mutatja a szabad ionra jellemző mennyiség, értéke a szabad ion potenciáljának a Coulomb-potenciáltól való eltérésétől függ. Előjele pozitív, mivel a vezetési elektronoknak a Pauli-elv miatt nem hatolhatnak az iontörzsbe.

Az ion-elektron kölcsönhatást modellező pseudo-potenciál a tapasztalat szerint igen egyszerűre választható. Ilyen a lokális, egyszerűsített Heine-Abarenkov féle modell-potenciál [30] / nem téve különbséget a különböző l -ű elektronokra ható potenciálok között/:

$$v(r) = \begin{cases} v_0 & r < r_0 \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > r_0 \end{cases} \quad /2.6/$$

$$v_0 = \frac{Ze^2}{r_0} u$$

Még egyszerűbb az Ashcroft-féle modell-potenciál [31], melyet /2.6/-ből az $u=0$ választással kaphatunk.

A /2.6/ potenciál esetén a "b" paraméter:

$$b = 2\pi e^2 r_0^2 \left(1 + \frac{2}{3} u \right)$$

Az eddigi számítások eredményeként megkaptuk az energiát az ion-elektron kölcsönhatás szerinti perturbációs sor első közelítésében:

$$\tilde{E}_0 = V_{ii}(R_1^{(0)}, \dots, R_N^{(0)}) + E_e^{(0)} + E_e^{(1)}$$

Ez a leírás már a kölcsönhatás minden tagját, ha egyszerűsített formában is, de tartalmazza, s a reális fémekre közelítő leírást ad a kohéziós energiáról és a sűrűségről. A fémek szerkezetéről azonban semmit sem mond. Ehhez tovább kell lépni, s figyelembe kell venni az elektron-tenger polarizációját, árnyékoló hatását.

5. A polarizációs energia és a dielektromos állandó

Az ion-elektron kölcsönhatás perturbációs sorának további tagjait a hosszutávú Coulomb-potenciál miatt egyszerű, "naiv" módon nem lehet becsülni. Először is a /2.3/ energiát a potenciál Fourier-transzformáltjának

$$v(\underline{k}) = \frac{1}{\Omega} \int v(\underline{r}) e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}} d\underline{r}$$

és az ionok

$$S(\underline{k}) = \frac{1}{N} \sum_m e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}_m}$$

szerkezeti faktorának segítségével

$$H_{ie} = \frac{e^2 Z^2}{\Omega} + \Omega \sum_{\underline{k} \neq 0} v_{\underline{k}}^* \int_{\underline{k}} \hat{n}_{\underline{k}}$$

alakba hozzuk, ahol bevezettük az elektronok sűrűségoperátorának $\underline{k}$ -adik Fourier-komponensét:

$$\hat{n}_{\underline{k}} = n_{\underline{k}}(x_1, \dots, x_{N2}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}_i}$$

Legyen most

$$\hat{h}(\lambda) = \lambda \Omega \sum_{\mathbf{k} \neq 0} v_{\mathbf{k}}^* S_{\mathbf{k}}^* \hat{n}_{\mathbf{k}}$$

és tegyük fel, hogy pontosan ismerjük az elektronrendszer sajátállapotát, mely a $\hat{h}(\lambda)$ tér-jelölésében a $\psi_{el}(\lambda=0)$ állapotból alakul ki. A Hellman-Feynman tételt alkalmazva kaphatjuk:

$$E_{el} = E_{el}^{(0)} + E_{el}^{(1)} + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} v_{\mathbf{k}}^* S_{\mathbf{k}}^* \int_0^1 d\lambda \langle \psi_{el}(\lambda) | \hat{n}_{\mathbf{k}} | \psi_{el}(\lambda) \rangle$$

Igy a feladatot $\hat{n}_{\mathbf{k}}$ átlagértékének meghatározására vezettük vissza.

Vezessük most be a homogén elektronfolyadék sztatikus dielektromos függvényeit, pontosabban ezek inverzeit a következő módon:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) = & \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \varphi_{ex}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ & + \sum_{n=2}^{\infty} \int \epsilon_n^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \varphi_{ex}(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{ex}(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \end{aligned}$$

Itt $\varphi_{ex}(\mathbf{r})$ a külső töltések /pl ionrács/ által létrehozott primér elektrosztatikus potenciál, $\psi(\mathbf{r})$ pedig az elektronfolyadék válasza, az átrendeződés után kialakult árnyékolt potenciál.

Az elektron-töltés átrendeződése

$$\psi_{el} = \psi(\mathbf{r}) - \varphi_{ex}(\mathbf{r}) = \int [\epsilon^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] \varphi_{ex}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \dots$$

elektronpotenciálra vezet, amely a Poisson-egyenlet alapján a töltéssűrűséggel a

$$\mathbf{k}^2 \psi_{el}(\mathbf{k}) = 4\pi (-en_{\mathbf{k}}) = -4\pi e \langle \hat{n}_{\mathbf{k}} \rangle$$

kapcsolatban van.

Ezek után, ha felhasználjuk, hogy $\varphi_{ex} = \lambda \Omega v_k S_k$, akkor integrálás után:

$$\begin{aligned} E_{el} &= E_{el}^{(0)} + E_{el}^{(1)} + E_{el}^{(2)} + \sum_{n=3}^{\infty} E_{el}^{(n)} \\ E_{el}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \Omega \sum_{k \neq 0} |v_k|^2 |S_k|^2 \frac{k^2}{4\pi e^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_k}\right) \quad /2.6a/ \\ E_{el}^{(n+1)} &= \frac{\Omega}{n+1} \sum_{k \neq 0} \sum_{k_1, \dots, k_n} v_k^* S_k^* v_{k_1} S_{k_1} \dots v_{k_n} S_{k_n} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{k^2}{4\pi e^2} \left(\frac{1}{-e}\right)^n \epsilon_n^{-1}(k, k_1, \dots, k_n) \delta(k + k_1 + \dots + k_n) \end{aligned}$$

Eddig a sorfejtés egzakt, a probléma válaszfüggvényekkel való megfogalmazása azonban szemléletes fizikai közelítések alkalmazására ad lehetőséget. A továbbiakban a lineáris válasz esetét vizsgáljuk, és megmaradunk a sorfejtés első három tagjánál.

Először is a dielektromos állandót határozzuk meg. Lineáris közelítésben:

$$\langle n_k \rangle = -P(k) (-e \varphi_{ex}(k)) \quad /2.7/$$

ahol az elektron polarizációs függvény:

$$P(k) = \frac{k^2}{4\pi e^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_k}\right)$$

A $P(k)$ függvényt a kvantummechanikai perturbáció-számítás első rendjében a homogén elektronfolyadék alap és gerjesztett állapotainak ismeretében elvben meghatározhatjuk:

$$P(k) = 2\Omega \sum_v \frac{|(0|\hat{n}_k|v)|^2}{E_{el}^{(0)} - E_v^{(v)}}$$

Itt (0) és (v) illetve $E_{el}^{(0)}$ és $E_v^{(v)}$ a homogén elektronfolyadék valódi alap és gerjesztett állapotai ill. energiái. Ezen állapotokat illetve energiákat természetesen nem ismer-

jük pontosan. Ezért közelítésként az elektronállapotokat síkhullámoknak tekintjük, s a gerjesztett állapotban egy-egy síkhullám-állapotú elektron impulzusa a Fermi-gömbön kívül fekszik. Ebben az u.n. Hartree-Fock közelítésben:

$$P_{HF}(k) = \frac{m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \cdot f\left(\frac{k}{2k_F}\right)$$

ahol

$$f(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4x} (1-x^2) \log \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

A statisztikus atomelméletből ismert Thomas-Fermi féle árnyékolást innen egyszerűen a

$$P_{TF}(k) = P_{HF}(k=0) \quad |2.8|$$

választással kapjuk.

A HF közelítés nem kielégítő, mert figyelmen kívül hagyja azt a tényt, hogy az átrendeződött elektron sűrűség elektrosztatikus tere is befolyásolja a többi elektron elrendeződését. /2.7/-et ennek megfelelően átírva a self-consistent-field /SCF/ közelítést kapjuk:

$$\langle n_k \rangle = \frac{k^2}{4\pi e^2} (\varepsilon_k - 1) [e\varphi_{ex}(k) + e\varphi_{el}(k)] = \tilde{P}(k) (e\varphi_{ex}(k) + e\varphi_{el}(k)) \quad |2.9|$$

Ahol $\tilde{P}(k)$ a redukált válaszfüggvény, a teljes potenciál által okozott elektronsűrűség-változást skálázza. /2.9/-ből adódik:

$$P(k) = \frac{\tilde{P}(k)}{1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \tilde{P}(k)}, \quad \varepsilon(k) = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \tilde{P}(k).$$

Ha P_{HF} -ot $\tilde{P}(k)$ közelítésének tekintjük, akkor

$$P_{SCF}(k) = \frac{P_{HF}(k)}{1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} P_{HF}(k)}.$$

A számítást tovább pontosíthatjuk, ha /2.9/-ben φ_{el} mellett egy $\langle n_k \rangle$ -val arányos taggal a kicserélődést és korrelációt is figyelembe vesszük. Ha ezen tagot

$$\varphi_{xc} = - \frac{4\pi e^2}{k^2} G(k) \langle n_k \rangle$$

alakba írjuk, akkor a dielektromos állandóra az

$$\epsilon_k = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \frac{P_{HF}(k)}{1 - \frac{4\pi e^2}{k^2} G(k) P_{HF}(k)}$$

kifejezést nyerjük. Itt csak felsoroljuk a $G(k)$ -ra vonatkozó elméletek eredményeit.

Hubbard-közelítés:

$$G(k) = \frac{1}{2} k^2 / (k^2 + \frac{1}{2} k_F^2)$$

Ahol

$$\frac{1}{2} = 1$$

Hubbard [32]

$$\frac{1}{2} = \frac{2}{1 + 0.0155 \pi |k_F|}$$

Geldart és Vosko [33] /2.09a/

$$\frac{1}{2} = 1 + \frac{4}{\pi k_F}$$

Sham [34]

Shaw közelítése szerint [35] :

$$G(k) = 1 - \exp[-0.535 (k/k_F)^2]$$

A különböző arányékolásoktól erősen függ az effektív párkölosönhatás /2.12/ alakja.

A továbbiakban az energia kifejezését szemléletesebb alakban írjuk át. Először is $E_{el}^{(2)}$ kifejezésben az összege-zést integrálással helyettesítjük, s így olvadékok esetén:

$$E_{el}^{(2)} = \frac{Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty \left| \frac{V_k}{V_c} \right|^2 S(k) \left(\frac{1}{\epsilon_k} - 1 \right) dk$$

ahol $V_k^c = \frac{4\pi Z e^2}{k^2 \Omega}$ a Coulomb kölcsönhatás Fourier-transzformáltja. Az /1.17/ összefüggés felhasználásánál az energiát térfogat-függő valamint szerkezet-függő tagokra bonthatjuk:

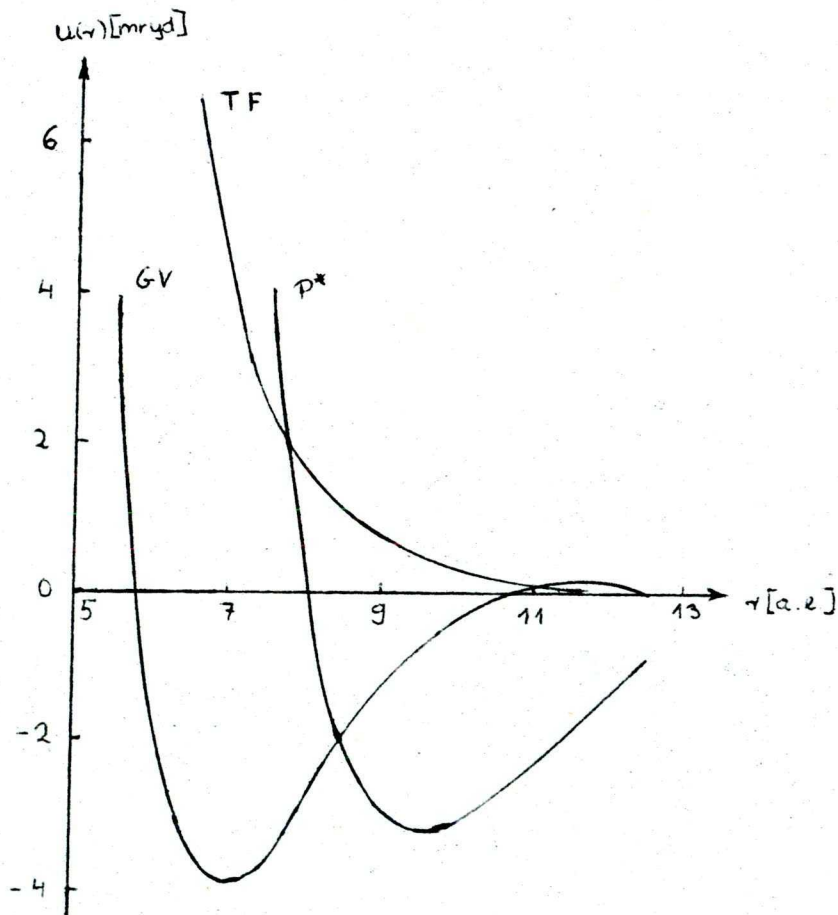
$$E = E_{\text{terf}} + E_{\text{szerk}} \quad |2.10|$$

ahol a szerkezeti energia

$$E_{\text{szerk}} = \frac{1}{2} g \int g(r) u(r) dr \quad |2.11|$$

s $u(r)$ az ionok közti effektív párkölcsönhatás

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} + \frac{Z^2 e^2}{r} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left| \frac{V_k}{V_k^c} \right|^2 \left(\frac{1}{\epsilon_k} - 1 \right) \frac{\sin(kr)}{k} dk \quad |2.12|$$



6. ábra

Az effektív párpotenciál nátriumban. GV: Geldart és Vosko, TF: Thomas-Fermi. /5.1/ szerinti árnyékolással számolva.

Ez az ionok közötti Coulomb-taszítás és a polarizálódó elektronfolyadék által közvetített indirekt kölcsönhatás eredője. A nátriumra számolt görbe /6. ábra/ tanulsága szerint a párpotenciál minimummal rendelkezik, s nagy távolságokban a dielektromos-függvény logaritmikus szingularitása miatt az $u(r) \sim \omega(2k_F r)/r^3$ függvény szerint oszcillálva tart zérushoz /"Friedel oszcilláció"/. A párpotenciál alakja nagy szerepet játszik a szerkezet kialakításában, olyan szerkezet alakul ki, melynél az első szomszéd távolságok a párpotenciál minimuma közelébe esnek.

A /2.10/ egyenletben a térfogati energia tag:

$$E_{td} = E_{el}^{(0)} + \frac{Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty \left| \frac{v_k}{v_F} \right|^2 \left(\frac{1}{\epsilon_k} - 1 \right) dk - \frac{Z^2 e^2}{4\Omega_0} \frac{1}{P(0)} \quad /2.13/$$

Ahol $P(0) = \frac{1}{\Omega_0} \chi_{el}$, s χ_{el} az elektrongáz kompresszibilitása.

A kohéziós energia másodrendű közelítése már jó eredményt ad a fémek nagy többségénél mind a sűrűségre, mind az olvadákok szerkezetére.

Ezeknél a fémeknél magasabbrendű közelítésekre pl. rácshézagási frekvenciák számolásánál van szükség.

III.A TÖBBSZÖRÖS ÜTKÖZÉSEK ÉS A VONZÓ KÖLCSÖNHATÁS SZEREPE A REÁLIS /FÉMES/ OLVADEKOK SZERKEZETÉNEK KIALAKÍTÁSÁBAN

Az ideális gázban a részecskék ütközését pillanatszerűnek és kettősnek tekintjük. A részecskék sebessége Maxwell eloszlást követ, s egyszerű számítás szerint az egy ütközésre jutó átlagos kinetikus energiacsere $\frac{3}{2}k_B T$ -vel, a részecskék átlagos kinetikus energiájával egyenlő. A reális folyadékokat az ideális gázoktól a véges kiterjedésű részecskék sajátos ütközési folyamatai, valamint a részecskék közötti kölcsönhatás különbözteti meg.

Az ütközéseknél a két részecske közötti átlagos kinetikus energiacsere $\langle E_{\text{utk}} \rangle$ fontos információt hordoz a folyadék szerkezetéről. Amennyiben E_{utk} szórása kicsi, vagyis a párpotenciál meredek lefutású függvény, akkor $\langle E_{\text{utk}} \rangle$ meghatározza az átlagos ütközési távolságot, azaz a rendszer adott állapotában a potenciál kemény magvát $/\sigma/$:

$$v(\sigma) - v_{\min} = \langle E_{\text{utk}} \rangle$$

$/v(r)$ a részecskék közti párpotenciál, $v_{\min}$ a potenciál minimum értéke/, mely a rendszerhez választható ekvivalens kemény gömb rendszerben a gömbök átmérőjével egyenlő. A csupán taszító potenciállal rendelkező rendszerben $\langle E_{\text{utk}} \rangle$ arányos a részecskék átlagos kinetikus energiájával, de a többszörös és nem centrális ütközések miatt értéke kisebb lesz az ideális gázokra jellemző $\frac{3}{2}k_B T$ -nél.

Ashcroft és Langreth empirikus formulája [36] szerint reális fémes olvadékokban, ahol a párpotenciál vonzó tulajdonsággal is rendelkezik, az ekvivalens kemény gömb átmérő a

$$v(\sigma) - v_{\min} \approx \frac{3}{2} k_B T$$



összefüggés szerint választható, vagyis $\langle E_{utk} \rangle$ ugyanaz, mint az ideális gázban. Reális folyadékokban a /3.1/ formula a számítások szerint [37] a variációs módszerrel számolttal jó egyezésben adja az ekvivalens kemény gömb átmérőt. A következőkben egyszerű alakú, de a lényeges tulajdonságokat tartalmazó párpotenciál esetén a variációs elvből kiindulva egy a /3.1/-hez hasonló alakú kifejezést származtatunk [38]. A számítások szerint a /3.1/ formula sikerének az az oka, hogy míg a többszörös és nem centrális ütközések csökkentik, addig a részecskék közötti vonzó kölcsönhatás növeli $\langle E_{utk} \rangle$ értékét, s így a két ellentétes folyamat eredményeként értéke nagyjából ugyanaz marad, mint az ideális gáznál. A σ -paraméter hőmérséklet szerinti deriváltja azonban - a kísérletekkel egyezően - kicsit kisebb a /3.1/-ből számoltnál.

1. A többszörös ütközések szerepe

Először a csupán taszító potenciállal rendelkező rendszer esetét vizsgáljuk, ahol a párpotenciált a

$$v^{(p)}(r) = \begin{cases} \delta_p (R_m - r)^p & r < R_m \\ 0 & r > R_m \end{cases} \quad /3.2/$$

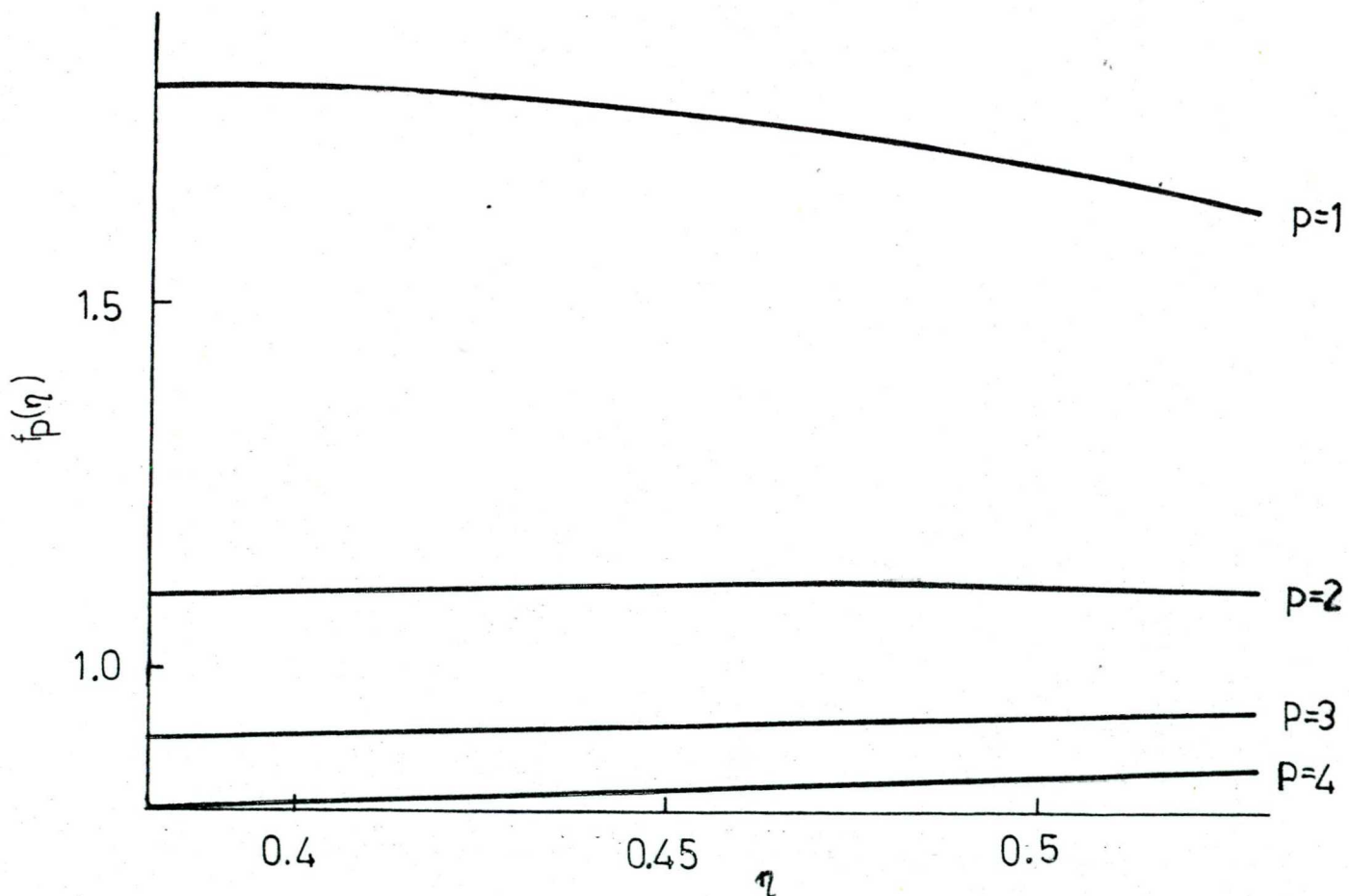
alakban vesszük fel. A párpotenciál $r > R_m$ esetén nullának választható, mert az $r > R_m$ tartomány nem befolyásolja lényegesen a kialakuló szerkezetet. Ugyanis a szerkezetet meghatározó /1.26/ és /1.25/ variációs egyenletekben a megjelenő $\left(\frac{\partial q_\sigma}{\partial \sigma}\right)_{v,T}$ derivált értéke $r > 1.1\sigma$ esetén elhanyagolhatóvá válik, s általában $\frac{R_m}{\sigma} \approx 1.1 - 1.15$. /Ezzel a választással /1.25/-ben az integrálási tartomány a σ és R_m közötti szűk intervallumra redukálódik, s itt egyszerű közelítő kifejezést nyerhetünk a kemény gömb párkorrelációs függvényre. Az I.3 fejezetben mondottak szerint $r \gg \sigma$ esetén $y_\sigma(r) = q_\sigma(r)$, továbbá $y_\sigma(r)$ kétszer folytono-

san differenciálható $\sigma = v$ -nél, így az $v < \sigma$ tartományon $y_{\sigma}(v)$ -re kapott /1.15/ kifejezést jó közelítésként használhatjuk a $\sigma \leq v \leq R_m$ szűk intervallumon.

Ezen egyszerűsítések lehetőséget adnak arra, hogy az /1.26/ variációs egyenletben átalakítások után a $v^{(p)}(\sigma) - v_{\min}^{(p)}$ kifejezést leválasszuk:

$$v^{(p)}(\sigma) - v_{\min}^{(p)} = k_B T f_p(\eta) \quad /3.3/$$

Ezen σ -ra vonatkozó egyenlet nagy előnye, hogy jobb oldala $f_p(\eta)$ -n keresztül alig függ σ -tól. $f_p(\eta)$ kifejezését függelékben adtuk meg, értékét η függvényében a 7. ábra mutatja.



7. ábra

A /3.3/ egyenletben szereplő $f_p(\eta)$ függvény η különböző értékei mellett

A gyakorlatilag fontos harmonikus esetben $\langle p=2 \rangle$ f_2 átlagos értéke 1.11, s a $0.4 \leq \eta \leq 0.5$ tartományon az ettől való eltérés kisebb mint 5%, így jó közelítésként írható:

$$U^{(2)}(\sigma) - U_{\min}^{(2)} = 1.11 k_B T \quad /3.4/$$

A /3.4/ formula /3.1/ analogonja, csak az arányossági tényező csökkent le 1.5-ről 1.11-re. A számításoknál használt párkorrelációs függvény a többszörös és nem centrális ütközések hatását is magában foglalja. Így az egy ütközésre jutó energiacsere kb. 25%-os csökkenése az ideális gáztól eltérő ütközési folyamatok eredménye.

2. A vonzó kölcsönhatás szerepe

A vonzó kölcsönhatás modellezésére adjunk a /3.2/ potenciálhoz egy egyszerű alakú vonzó tagot:

$$U_{\text{vonzó}}(r) = \begin{cases} U_{\min} & r \leq R_m \\ 0 & r > R_m \end{cases} \quad /3.5/$$

A /3.2/ definícióból láthatóan $U_{\text{vonzó}}(r)$ arányos $U^{(p=0)}(r)$ -rel. Így ebben az esetben a $U(\sigma) - U_{\min}$ potenciálkülönbségre a következő egyenlet adódik:

$$U(\sigma) - U_{\min} = U_{\min} \cdot \frac{f_p(\eta)}{f_0(\eta)} + f_p(\eta) k_B T \quad 3,6 ?$$

Harmonikus potenciál esetén az $f_2=1.11$ és $f_0=-4$ átlagértékeket véve:

$$U(\sigma) - U_{\min} = -0.28 U_{\min} + 1.11 k_B T \quad 3,6 ?$$

A tapasztalat szerint az egyszerű fémek olvadáspontjánál az olvadásponton $U_{\min} \approx -\frac{3}{2} k_B T$. Így a variációs elvből a $U(\sigma) - U_{\min}$ mennyiségre közelítőleg azonos értéket kapunk, mint a /3.1/ formulából. A két egyenletből adódó σ hőmérsékletfüggése azonban

Fém	$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_V (10^{-4} \cdot K^{-1})$		
	/3.6/ egyenletből számolva	/3.1/ egyenletből számolva /AL módszer/	pontos variációs számítás [39]
Li	2.1	2.9	2.0
Na	2.2	3.0	2.15
K	3.0	4.1	2.9
Mg	1.0	1.3	1.05
Cd	0.66	0.91	0.42
Al	0.55	0.75	0.59

1. táblázat

A pakolási arány hőmérséklet szerinti deriváltja állandó térfogatnál./A számításnál az Edwards és Jarzynski-féle párpotenciált [39] használtuk/

kissé különböző lesz, mivel ezen mennyiséget elsődlegesen a potenciál taszító része határozza meg. Az 1. táblázat szerint az Ashcroft-Langreth formula szisztematikusan túlbecsüli a $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_V$ deriváltat, a /3.6/ egyenletből számított értékek azonban végig jó egyezésben vannak a pontosan végrehajtott variációs módszer eredményeivel [39].

3. Az egyszerű olvadékok fajhője

Egy harmonikus potenciál /3.2/ és /3.6/ alakú választása lehetővé teszi az olvadék pakolási arányának és annak hőmérséklet szerinti deriváltjának meghatározását. Ugyanis

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_V = \frac{3\eta}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V \quad /3.7/$$

s a $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V$ deriváltra harmónikus potenciál esetén a

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{R_{\infty}}{\sigma} - 1\right)}{\left(1 - \frac{0.25 v_{min}}{k_B T}\right) \cdot 2} \cdot \frac{1}{T} \quad /3.8/$$

érték adódik./3.7/-nek /3.8/-ba történő behelyettesítése után egy integrálható differenciál-egyenletet kapunk, melynek a T, η kezdeti feltételek mellett a megoldása:

$$\eta = \left\{ (\eta_m)^{1/3} - [\eta_m^{1/3} - \eta_0^{1/3}] \left[\frac{\frac{T}{T_0} - \frac{0.25 v_{min}}{k_B T}}{1 - \frac{0.25 v_{min}}{k_B T}} \right]^{1/2} \right\}^3 \quad /3.9/$$

ahol η_m az R_m átmérőjű gömbökkel megvalósuló pakolási arány $\eta_m = \frac{\pi R_m^3}{6}$. Ha R_m -ről feltételezzük, hogy az átlagos iontávolsággal egyenlő, akkor a szoros illeszkedésre jellemző $\eta_m = 0.74$ értéket kapjuk.

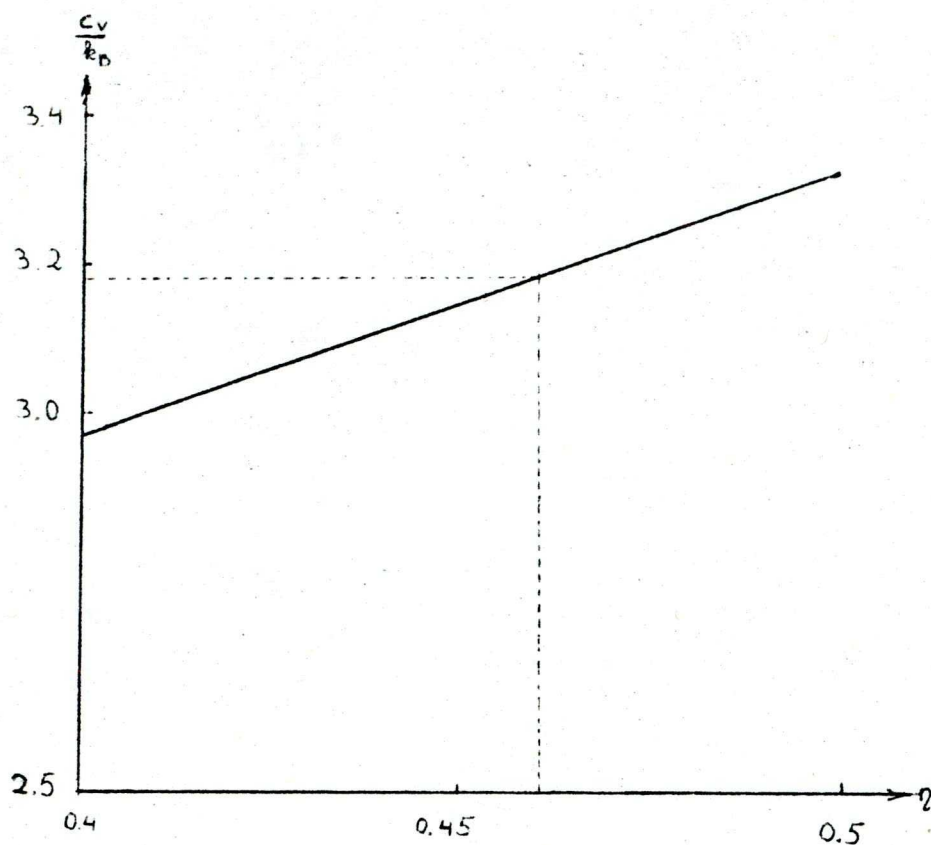
A /3.9/ összefüggést felhasználjuk az állandó térfogaton mért fajhő becslésére. Mivel:

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial (S' + S'')}{\partial T}\right)_V = c_v' + \frac{\partial S''(\eta)}{\partial \eta} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_V \cdot T$$

ahol $c_v' = \frac{3}{2} k_B$ az ideális gáz fajhője. $S''(\eta)$ -t /1.27/ alapján az /1.20/ Carnahan-Starling összefüggésből határozzuk meg./3.9/ egyenletet felhasználva:

$$\frac{c_v}{k_B} = \frac{3}{2} + \frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3} \cdot \frac{3\eta}{2} \left[\left(\frac{0.74}{\eta}\right)^{1/3} - 1 \right] \frac{1}{1 - \frac{0.25 v_{min}}{k_B T}} \quad /3.10/$$

A /3.10/ összefüggést $v_{min} = -1.5 k_B T$ érték mellett η függvényében a 8. ábra mutatja. Az $\eta = 0.46$ átlagos pakolási aránynál $c_v \approx 3.2 k_B$, mely jól leírja az olvadt fémek fajhőjének átlagos értékét. A /3.1/ egyenlet felhasználásával, Ashcroft és Langreth módszerével adódó c_v /3.10/-től abban különbözik, hogy itt $v_{min} = 0$.



8. ábra

Az állandó térfogaton mért fajhő a /3.10/ szerinti kifejezésből számolva

A rossz hőmérsékletfüggés miatt a módszer túl nagy értéket jósol, átlagosan $c_v = 3.84$.

A /3.10/ egyenlet szemléletesen magyarázza a fajhőnek a vegyértékekkel való csökkenését. /2.12/ szerint $v_{\min} \sim Z^2$, s mivel a tapasztalat szerint az olvadáspont közelítőleg Z-vel arányos, így Z növekedésével a fajhő valóban enyhén csökken.

IV.A "LÁGY GÖMB" ÉS A KEMÉNY GÖMB RENDSZER TERMODINAMIKAI TULAJDONSÁGAI KÖZÖTTI KAPCSOLAT

Reális folyadékok termodinamikai tulajdonságainak számolásánál általában egy referencia rendszerből indulunk ki, melynek termodinamikai tulajdonságait és részecske eloszlásfüggvényeit ismertnek tételezzük fel. Az eredmények pontossága nagymértékben függ a referencia rendszer választásától: megfelelő leírást csak akkor remélhetünk, ha a két rendszer termodinamikai tulajdonságai elég közel vannak egymáshoz. Kemény gömb rendszer használata esetén a termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggése csak igen pontatlanul határozható meg /5.4 fejezet/, mert egy reális folyadék és a kemény gömb rendszer particiós függvényének hőmérsékletfüggése lényegesen különbözik. Az utóbbié olyan mint az ideális gázé /a nem ideális entrópia hőmérsékletfüggetlen/. Így feltételezhetjük, hogy egy reális folyadékra lényegesen jobb leírást nyerhetünk egy olyan realisztikusabb párpotenciállal jellemzett referencia rendszer használata esetén, mely particiós függvényének konfigurációs része is függ a hőmérséklettől. Ezen ún. "lágy gömb" rendszerek is kiterjedt kutatás tárgyai, nagyszámú számítógépes szimuláció eredménye ismeretes [4, 5]. Ezen numerikus eredményeket azonban nem tudjuk egy perturbációs elméletben bemenő adatokként használni, mert analitikus alakú kifejezésekre van szükségünk. Egy lágy gömb rendszer tulajdonságait analitikus alakban adó módszerekről az 1.4 fejezetben szoltunk. Rowlinson /1.29/ valamint Barker és Henderson /1.30/ eljárása reális sűrűségeknél pontatlan eredményre vezet. Az AWC-közelítés kielégítő pontosságú, de az /1.32/ integrálegyenletből csak bonyolult módon lehet az ekvivalens

kemény gömb átmérőt meghatározni, sokkal kényelmesebb lenne, ha explicit módon tudnánk azt kiszámítani.

Ebben a fejezetben egy eljárást adunk meg egy tet-szőleges taszító potenciállal rendelkező rendszer termodina-mikai tulajdonságainak számítására a kemény gömb rendszer ré-szezske eloszlási függvényeinek ismeretében [41]. Továbbá meg-határozzuk azt a maximális pontosságot, amellyel a lágy gömb rendszer szabad energiáját meg tudjuk határozni, feltéve, hogy a kemény gömb rendszer első k -ad rendű korrelációs függvénye-it ismerjük. A kemény gömb rendszer párkorrelációs függvényé-nek ismeretében maximális pontosságú, analitikus alakú, expli-cit kifejezést adunk egy lágy gömb rendszer szabad energiá-jára, és az eredményeket számítógépes "kísérletekkel" vetjük össze.

1. A lágy gömb rendszer particióss függvényének kifejezése a kemény gömb rendszer korrelációs függvényei segítségével

Tekintsünk egy lágy gömb rendszert, melyben a poten-ciál alakja $u_s(\frac{r}{\sigma})$, ahol s a lágyságra jellemző paraméter, és $\lim_{s \rightarrow 0} u_s(\frac{r}{\sigma}) = u_0$ a kemény gömb potenciál. Ilyen tulajdonságú pél-dául az $u_s(\frac{r}{\sigma}) = \epsilon (\frac{r}{\sigma})^{-3/5}$ függvény, melyet s különböző értékei-nél a 9. ábra mutat. Feltételezve, hogy a rendszerben csak pár-kölcsönhatás van, az /1.4/ alatti konfigurációs integrál a-lakja:

$$Z_s = \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i,j} u_s(\frac{r_{ij}}{\sigma})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad | 4.1 |$$

Ezen függvényt formálisan s szerinti hatványsorba fejthetjük, a kemény gömb rendszernek megfelelő $s=0$ körül:

$$Z_s = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{s^k}{k!} \frac{d^k}{ds^k} Z_s \Big|_{s=0} \quad | 4.2 |$$

Rowlinson módszerében /1.4 fejezet/ a sor első tagját használjuk. Fizikai megfontolásokból nyilvánvaló, hogy Z_s az $s=0$ pontban nem analitikus, így a /4.2/ sor létezése egyáltalán nem triviális. Így csak feltételezhetjük, hogy a sor egyes tagjai végesek, és a /4.2/ szerint konstruált függvény valóban Z_s -hez tart, abban a reményben, hogy az eredmények alátámasztják feltételezéseinket.

A sorfejtést a következő módon hajthatjuk végre.

Z_s s szerinti első deriváltja:

$$\begin{aligned} \frac{dZ_s}{ds} &= 2\pi \int_0^\infty Z_s y_{1s}(r) \cdot r^2 \frac{\partial}{\partial s} e^{-\beta u_s(\frac{r}{\sigma})} dr = \\ &= \int_0^\infty f_s(r) Z_s y_{1s}(r) dr \end{aligned} \quad |4.3|$$

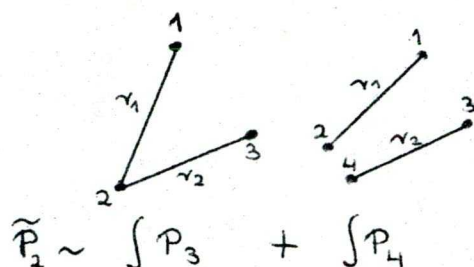
ahol $\frac{1}{s} y_{1s}(r) e^{-\beta u_s(\frac{r}{\sigma})}$ a rendszer párkorrelációs függvénye. /Az y_{1s} függvény kemény gömb rendszer esetén is folytonos és differenciálható az $r=\sigma$ pontban /1.3 fejezet/. / Mivel $Z_s y_{1s}$ szerkezete hasonló Z_s -hez /eltekintve a két részecske direkt kölcsönhatását tartalmazó exponenciális szorzótól/, így a deriválás egymás után következő lépéseiben mindig egy $Z_s y_{1s}$ "magasabb rendű korrelációs függvény" lép be a sorfejtésbe, melynek deriváltja:

$$\frac{\partial}{\partial s} Z_s y_{1s}(r_1, \dots, r_i) = \int_0^\infty f_s(r) Z_s y_{i+1,s}(r_1, \dots, r_i, r) dr \quad |4.4|$$

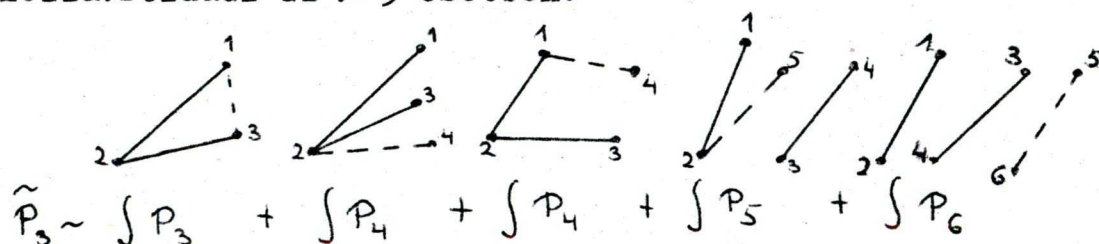
A $Z_{y_{is}}$ függvényeket a következő módon interpretálhatjuk. A /4.4/ definíció szerint $Z_{y_{is}}$ -t az alábbi alakba írhatjuk:

$$Z_{y_i}(r_1, \dots, r_i) = Z \prod_{i=1}^i e^{\beta u_s(\frac{r_i}{\sigma})} \cdot \tilde{P}_i(r_1, \dots, r_i) \quad |4.5|$$

Ahol $\tilde{P}_i(r_1, \dots, r_i)$ annak valószínűsége, hogy egymástól $r_1, \dots, r_i$ távolságra részecskéket találjunk. Ezen valószínűségeket nyilvánvalóan a magasabbrendű részecske eloszlásfüggvények integráljaival fejezhetjük ki. Például az $i=2$ esetben:



A $\tilde{P}_{i+1}$ valószínűséget $\tilde{P}_i$ -ből úgy kaphatjuk, hogy a fenti konstrukcióhoz minden lehetséges módon egy "új távolságot" veszünk hozzá. Például az $i=3$ esetben:

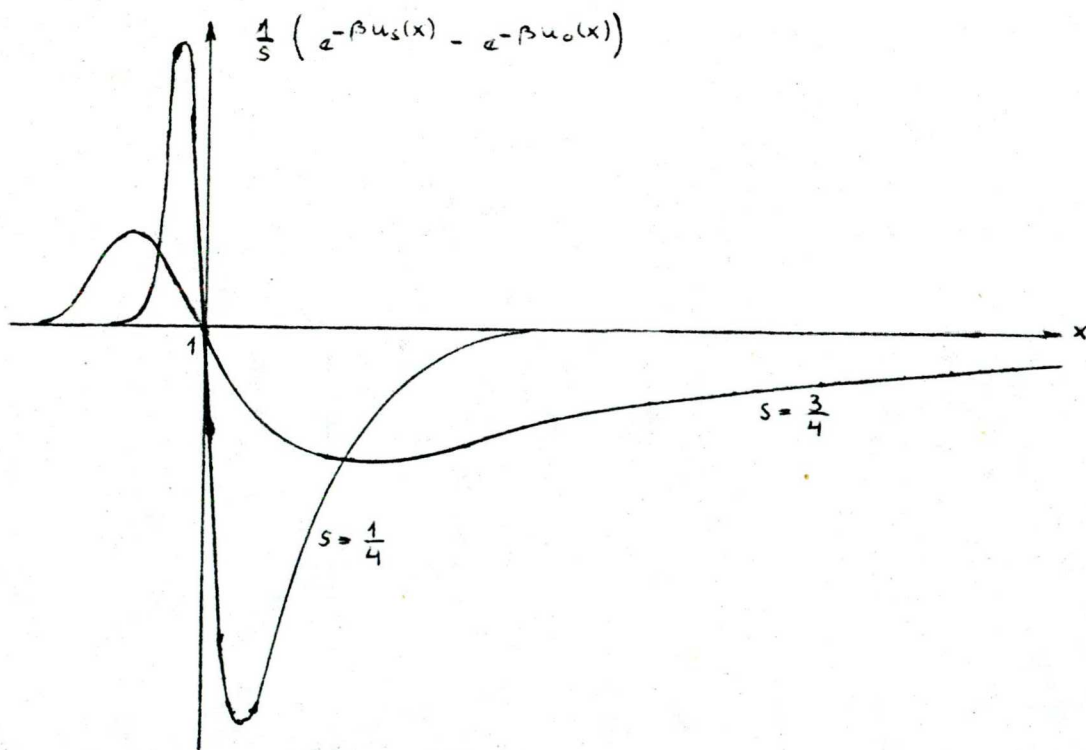
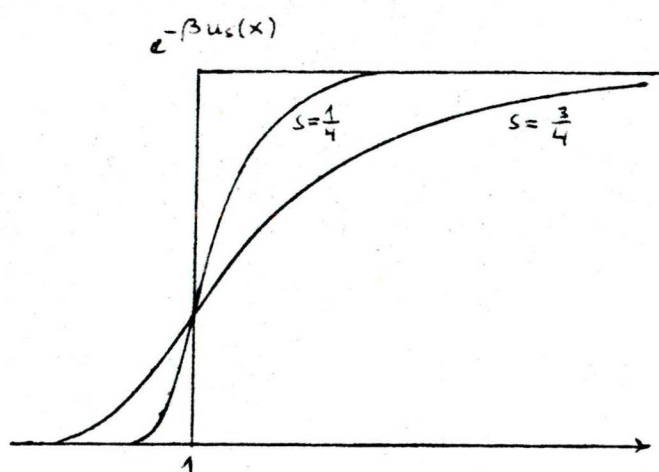
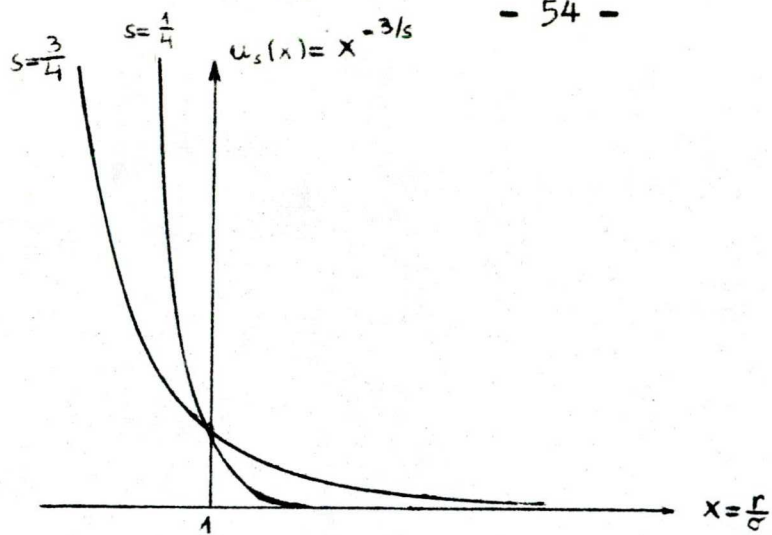


Azonban a Z_{γ_i} függvény exponenciális tényezőinek deriválása pontosan a fenti konstrukciónak felel meg, így beláttuk, hogy a /4.4/ és a /4.5/ szerinti definíció ekvivalens. Továbbá a Z_{γ_i} függvényt elvben az első $2i$ -ed rendű korrelációs függvény ismeretében meghatározhatjuk.

Most visszatérünk a /4.4/-ben szereplő

$$f_{s=0}(\gamma) \sim \left. \frac{\partial}{\partial s} e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma})} \right|_{s=0} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma})} - e^{-\beta u_0(\frac{\gamma}{\sigma})}}{s}$$

függvény vizsgálatára. Az $u_s = \varepsilon \left(\frac{\gamma}{\sigma} \right)^{-3/s}$ potenciál esetén s különböző értékeinél a 9. ábrán rajzoltuk fel $u_s(\frac{\gamma}{\sigma})$ -et, az $e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma})}$ Boltzman-faktort valamint az $\frac{e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma})} - e^{-\beta u_0(\frac{\gamma}{\sigma})}}{s}$ különbséget. Látható, hogy az $s \rightarrow 0$ határesetben az f_s függvény csak az $\gamma = \sigma$ hely tetszőlegesen kicsiny környezetében vesz fel zérustól különböző értéket. Mivel ez a függvény a sorfejtésben mindig egy Z_{γ_i} -vel együtt egy integrálban szerepel, ezért az integrál számításakor a megfelelő Z_{γ_i} -t az $\gamma = \sigma$ helyen kell venni és megszorozni a $\lim_{s \rightarrow 0} \int_0^{\infty} f_s(\gamma) d\gamma$ kifejezéssel. Az $u_s = \varepsilon \left(\frac{\gamma}{\sigma} \right)^{-3/s}$ potenciál esetén ezen integrál arányos $C + \ln \beta \varepsilon$ -nal, / C az Euler állandó/,



9. ábra

Az $u_s(x) = x^{-3/s}$ lágy gömb potenciál, az $e^{-\beta u_s(x)}$ Boltzman-faktor és az $\frac{1}{s} \{ e^{-\beta u_s(x)} - e^{-\beta u_0(x)} \}$ különbség s különböző értékeinél

továbbá a függvény pozitív részének integrálja $-E_i(-\beta\epsilon_i)$ -vel arányos, s így ezen két kifejezés a $\beta \neq 0$ esetben véges értéket ad. Ezért az $f_s(\nu)$ függvény egy delta függvényt állít elő az $\epsilon_s = 0$ határértékben /s nem tartalmazza a delta függvény deriváltját/. Ugyanakkor látható, hogy a $\beta = 0$ / $T = \infty$ / pont speciális számítási eljárást igényel.

A sorfejtés szerkezete azonban még mindig nagyon bonyolult. Nagymértékben egyszerűsíthetjük, ha észrevesszük, hogy szabadságunk van azon funkcionális függés alakjának megválasztására, ahogyan a lágy gömb rendszer egy kemény gömb rendszerhez tart. Ez azt jelenti, hogy a σ paramétert s -től függőnek tekintjük, anélkül, hogy az eredeti rendszer fizikai tulajdonságai megváltoznának. Most a deriválás végrehajtásánál $\sigma(s)$ s függésére is tekintettel kell lenni, s így a sorfejtésben az $f_s(\nu)$ függvény helyett valamilyen más $\tilde{f}_s(\nu)$ függvény fog fellépni, mely a $\partial\sigma/\partial s$ deriválttól is függ. Marmost az $\tilde{f}_s(\nu)$ függvényt választhatjuk úgy, hogy a $\lim_{s \rightarrow 0} \int_0^\infty \tilde{f}_s(\nu) d\nu$ integrál, s vele együtt a sorfejtés ezen integrált szorzótényezőként tartalmazó tagjai eltűnjenek. Az első pillanatban úgy tűnik, mintha a Z_s függvény s^i pontosságú meghatározásához az első i db Z_{q_i} függvény ismerete lenne szükséges. Azonban a $\sigma(s)$ fenti választásával belátható, hogy ez nincs így. A $\frac{d^i Z}{ds^i}$ deriváltban a legmagasabb rendű Z_{q_i} függvényt akkor kapjuk, hogyha minden egyes lépésben csak a Z_{q_i} függvényeket deriváljuk. Így a legmagasabb rendű korrelációs függvényt tartalmazó tag $\frac{d^i Z}{ds^i}$ -ben a következő alakú:

$$\int \dots \int \tilde{f}_s(\nu_1) \dots \tilde{f}_s(\nu_i) Z_{q_i}(\nu_1, \dots, \nu_i) d\nu_1 \dots d\nu_i$$

Innen azonban látható, hogy a fellépő zéró tényezőket $/\int \tilde{f}_s(\nu_i) d\nu_i/$ elkerülhessük, a fenti kifejezést legalább még i -szer deri-

válni kell. Azaz Z_0 először a $\frac{d^2 Z}{ds^2}$ kifejezésben jelenik meg. Így az első $i-1$ db Z_0 függvény /az első $2i-2$ részecske eloszlásfüggvény/ ismeretében a Z_i függvény $O(s^i)$ maximális pontossággal számítható.

Jelenleg a kemény gömb rendszernek csak a párkorrelációs függvényét ismerjük. Ebben az esetben a Z_i meghatározásában elérhető maximális pontosság $O(s^4)$. A továbbiakban a lágy gömb rendszer szabad energiáját fogjuk meghatározni a kemény gömb rendszer párkorrelációs függvényével olyan alakban, mely kényelmesen használható további számításoknál. Először is írjuk fel a /4.2/ sorban szereplő összes a párkorrelációs függvényt tartalmazó tagot:

$$Z_s = Z_0 \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2^k}{k!} \frac{d^{k-1}}{ds^{k-1}} (\tilde{f}_s(\nu)) \cdot g_{s=0}(\nu) d\nu + O(s^4) \right\}$$

Az összegzés /4.3/ figyelembevételével elvégezhető:

$$Z_s = Z_0 \left\{ 1 + 2\pi g \int_0^{\infty} \left(e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma u})} - e^{-\beta u_0(\frac{\gamma}{\sigma u})} \right) \nu^2 y_0(\nu) d\nu + O(s^4) \right\} \quad /4.6/$$

Az AWC-módszernél /1.32/ a $\sigma(s)$ függvényt úgy választják, hogy a zárójelben szereplő integrál eltűnjön. Egyszerűen a

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma u})} - e^{-\beta u_0(\frac{\gamma}{\sigma u})}}{s} \cdot \nu^2 y_0(\nu) d\nu = 0$$

átírással látható, hogy $\sigma(s)$ ilyen választása kielégíti a $\lim_{s \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \tilde{f}_s(\nu) d\nu = 0$ feltételt, s így a pontosság valóban $O(s^4)$. Kényelmesebben kezelhető kifejezést nyerhetünk Z_s -re, ha az /1.32/ integrálegyenlet helyett az $\int_0^{\infty} \tilde{f}_s(\nu) d\nu$ feltétellel definiáljuk a $\sigma(s)$ függvényt. További egyszerűsítést jelent, ha felismerjük, hogy az $e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma u})} - e^{-\beta u_0(\frac{\gamma}{\sigma u})}$ függvény csak az $\nu = \sigma(0)$ hely szűk környezetében különbözik lényegesen nullától. Így ezen pontban az $y_0(\nu)$ függvényt sorbafejtve a következő gyorsan konvergáló sort kapjuk Z_s -re:

$$Z_s = Z_c(\tilde{\eta}) \left\{ 1 - 4\tilde{\eta} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{y_i^{(1)}(\tilde{\eta}, \frac{\gamma}{\sigma(0)}=1)}{i!} a_i(s) + O(s^4) \right\} \quad /4.7/$$

Ahol a lágy gömb rendszerre jellemző együtthatók:

$$a_i(s) = 3 \left\{ \int_0^{\infty} (e^{-\beta u_s(x \frac{\sigma(s)}{\sigma(0)})} - 1) (x-1)^i x^2 dx + \int_0^1 (x-1)^i x^2 dx \right\} \quad /4.8/$$

$y_0^{(1)}$ az $x = \frac{\gamma}{\sigma(0)}$ változó szerinti deriváltat jelenti, $\tilde{\eta} = \frac{\pi}{6} \sigma^3(0)$.

A szabad energia:

$$F_s = F_c(\tilde{\eta}) + \frac{1}{\beta} \log \left\{ 1 - 4\tilde{\eta} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{y_i^{(1)}(\tilde{\eta}, \gamma = \sigma(0))}{i!} a_i(s) + O(s^4) \right\} \quad /4.9/$$

A /4.7/ és /4.9/ kifejezésekben szereplő összegzéseknél általában elegendő a másodrendű tagig elmenni. Ekkor ugyanis a pontosság már $O(s^4)$ és $y_0^{(n)}$ magasabb rendű deriváltjai egyre pontatlanabbul ismertek, másrészt a PY-elmélet szerinti $y_0^{(n)}$ első két deriváltja folytonos $\frac{\gamma}{\sigma(0)}=1$ -nél, a többi nem.

A $\sigma(s)$ függvény fenti választása esetén a lágy gömb rendszer párkorrelációs függvénye $O(s^2)$ pontossággal kapható, hiszen:

$$y_s(\gamma, \sigma(s)) = y_0(\gamma, \sigma(0)) + O(s^2)$$

S így a párkorrelációs függvény:

$$g(\gamma) = e^{-\beta u_s(\frac{\gamma}{\sigma(s)})} \cdot y_0(\gamma, \sigma(s)) + O(s^2)$$

2. Számítások $\varepsilon(\frac{\gamma}{\sigma})^n$ párpotenciál esetén

Példaként tekintsük az /1.28/ egyenlettel leírt potenciált. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy $\beta\varepsilon=1$. Így:

$$\sigma(s) = \sigma(0) (\Gamma(1-s))^{-1/3}$$

$$a_i(s) = \sum_{\ell=0}^i \binom{i}{\ell} \frac{3}{\ell+3} \left[\frac{\Gamma(1-\frac{3+\ell}{3}s)}{(\Gamma(1-s))^{\frac{3+\ell}{3}}} - 1 \right]$$

η	F^{ni}					
	MC	WCA	BH	PY-V	PY-CS	VW-CS
0.074	0.40	0.40	0.39	0.40	0.40	0.40
0.148	0.91	0.91	0.89	0.90	0.91	0.91
0.222	1.53	1.54	1.54	1.52	1.55	1.53
0.296	2.32	2.33	2.42	2.30	2.39	2.31
0.370	3.33	3.34	3.68	3.32	3.55	3.30
0.444	4.60	4.65	5.58	4.76	5.37	4.76

η	PV/kT					
	MC	WCA	BH	PY-V	PY-CS	VW-CS
0.074	1.45	1.45	1.44	1.45	1.45	1.45
0.148	2.12	2.12	2.13	2.11	2.13	2.12
0.222	3.10	3.12	3.25	3.07	3.18	3.09
0.296	4.56	4.57	4.85	4.52	4.89	4.47
0.370	6.64	6.71	8.57	6.92	8.07	6.78
0.444	9.46	9.89	15.18	11.68	15.07	12.27

2. táblázat

Az $\varepsilon(\frac{\sigma}{\lambda})^{12}$ -es párpotenciálú lágy gömb rendszer termodinamikai tulajdonságai

MC Monte-Carlo számítások [4], [5]

WCA WCA-közelítés [23]

BH Barker-Henderson közelítés [22]

PY-V Percus-Yevick párkorrelációs fg., viriál egyenlet

PY-CS Percus-Yevick párkorrelációs fg., CS egyenlet

VW-CS Verlet-Weis párkorrelációs fg., CS egyenlet

A 2. táblázatban az $s = \frac{1}{4}$ ($u \sim r^{-12}$) esetén összehasonlítottuk eredményeinket a pontos számítógépes szimulációk, valamint más közelítő módszerek eredményeivel. A /4.9/ egyenletben szereplő összegzéseket másodrendig hajtottuk végre, a kemény gömb rendszer leírására különböző közelítéseket használtunk. A szabad energia leírásánál a PY-elméletből adódó viriál egyenletet és a numerikusan pontosabb Carnahan-Starling /CS/ egyenletet /1.19/ használtuk. A pátkorrelációs függvényre részint változatlan formában alkalmaztuk a PY-egyenlet analitikus megoldását, részint annak Verlet és Weis által módosított alakját használtuk. A 2. táblázat tanulsága szerint, ha mind a szabad energiára, mind a pátkorrelációs függvényre a legpontosabb kifejezést választjuk, akkor a nyert eredmények kielégítő pontosságú egyezésben vannak a számítógépes kísérletekkel. Csúpan a legnagyobb pakolási arány esetén romlik valamelyest az egyezés, melynek oka az, hogy itt a kemény gömb rendszer jellemzőit $\tilde{\eta} = 0.544$ -es kemény gömb pakolási aránynál kell számítani, azaz a fázisátmeneti pont felett, ahol már lényegesen pontatlanabbul viselkednek a kemény gömb rendszer tulajdonságait leíró kifejezések. Ha a pátkorrelációs függvényre a kevésbé pontos alakot, akkor ennek megfelelően már kisebb sűrűségeknél elromlik az egyezés. Érdekes, hogy kevésbé pontos szabad energia és pátkorrelációs függvény használata esetén az ellentétes előjelű hibák kompenzálódása miatt a számértékek nagyjából pontosnak adódnak.

Végeredményben megállapíthatjuk, hogy az általunk adott módszer kielégítő pontossággal és további számításokhoz kényelmes alakban szolgáltatja egy lágy gömb rendszer termodinamikai tulajdonságait. Variációs módszerben való alkalmazása esetén két paramétere - σ és s - szerint határozzuk meg

a szabad energia minimumát, mely nem lehet nagyobb, mint a kemény gömb rendszer használata esetén $s=0$ -nál számított érték.



V. OLVADT FÉMEK KOHÉZIÓS ÉS TERMIKUS TULAJDONSÁGAINAK SZÁMITÁSA

Ebben a fejezetben a kohéziós energia pszeudopotenciális számítási módszerét és a folyadékok szabad energiájának variációs közelítését kombináljuk reális fémes olvadékok jellemzőinek meghatározására. Referencia rendszerként a kemény gömb eloszlást, az ion-elektron kölcsönhatás leírására a /2.6/ alatti Ashcroft-potenciál Solt és Kollár által módosított formáját [41] használjuk, mely az ν potenciál paramétert a sor elsőrendű tagjában az ion Pauling-rádiuszával teszi egyenlővé, míg a másodrendű tagban az $\nu_0 = \lambda R_p$ feltételezéssel él, ahol fémtől függetlenül $\lambda = 0.86$. Ezen pszeudopotenciál a kristályos állapot kohézióját megfelelően leírja, és egyszerű alakja analitikus számítások végzésére nyújt lehetőséget. Mivel az olvadt fémek tulajdonságainak számolásánál a folyadék állapot meghatározására szolgáló módszerek a kevésbé pontosak, ezért a kohéziós energia meghatározásánál "engedményeket" tehetünk az egész számolás pontosságának lényeges megváltozása nélkül. Olyan egyszerű alakú, közelítő dielektromos állandót keresünk, mellyel egy olvadt fém szabad energiája kiintegrált, analitikus alakban kapható. A számítás nem csak a kísérletekkel megfelelően egyező eredményeket ad, hanem lehetőséget nyújt az analitikus alakú kifejezésekből egyszerű összefüggések származtatására is.

Először a dielektromos-állandó választására vonatkozó két egyszerű közelítést tekintünk át.

1. Elsőrendű perturbáció-számítás / $P(k)=0$ /

A kohéziós energia /2.6a/ kifejezése, és az /1.26/

variációs feltétel szerint:

$$F = - \frac{Z^2 e^2}{2} \frac{M(\eta)}{R_a} + E_{el}^{(0)}(r_s) + E_{el}^{(1)}(R_a) - T k_B [S_i(R_a, T) + S_{el}(\eta)]$$

Az /1.26/ egyenlet alakja:

$$2 \frac{R_a k_B T}{e^2 Z^2} = \frac{\frac{\partial M}{\partial \eta}}{\frac{\partial S_{el}}{\partial \eta}} = \frac{(2+\eta)(1-\eta)^2}{\eta^{1/3}(1+2\eta)^2(2-\eta)}$$

Az egyenlet baloldalának értéke különböző fémekre kb. 0.01-0.005, mely 0.54-0.56-os η értéket jelent. Ez lényegesen nagyobb a kísérleti 0.45-nél, melynek oka a nagyon meredek lefutású Coulomb-szerű ion-ion kölcsönhatás, mely túl nagy kemény magvat szolgáltat. A modell által adott tulajdonságok hasonló pontosságúak mint a szilárd esetben, azaz legalábbis alacsony-vegyértékű fémekre az elmélet megfelelő leírást nyújt. A Madelung állandó kisebb értéke miatt - a kísérletekkel egyezően - R_a kissé nagyobb, $-E$ és a térfogati modulusz $B = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$ kissé kisebb lesz a kristályos esetre számoltnál. A 3. táblázatban összehasonlítjuk a szilárd és olvadék állapotra számolt jellemzőket nátrium esetén.

	Madelung- állandó	$R_a/ae/$	$-E/ryd/$	$B/kbar/$
szilárd	1.7919	4.07	0.462	67
olvadék /számolt/	1.7623	4.13	0.451	62
olvadék /kísérlet/		4.05	0.459	52

3. táblázat

Kohéziós jellemzők szilárd és olvadék nátriumra elsőrendű pszeudopotenciális számítás esetén

2. Thomas-Fermi típusú árnyékolás / $P_{TF}(k) = P_{HF}(0)$ /

A /2.8/ alatti dielektromos-állandó használata esetén a /2.10/ kohéziós energia másodrendben egzaktul meghatározható /függelék/. A polarizációs függvény megjelenése az 1. pontban számoltakhoz képest két helyen jelent változtatást: részint a /2.12/ párpotenciál alakja más lesz, exponenciálisan csökkenő, részint a /2.13/ térfogati energia második tagja most nullától különböző, negatív értékű. A számítások szerint ez a két módosulás lényegesen megváltoztatja az eredményeket. A párpotenciál kisebb η -t, és lényegében megfelelő szerkezetet szolgáltat. Az energia azonban lényegesen kisebb lesz, mint a kísérletekkel megfelelően egyező elsőrendű számolásnál. A teljes energia és a pakolási arány változását nátrium esetén a 4. táblázat mutatja.

árnyékolás	η	-E/ryd/
P=0	0.55	0.451
P=P _{TF}	0.42	0.510

4. táblázat

A pakolási arány és a teljes energia nátriumra különböző árnyékolásokkal számolva

3. Közelítő dielektromos-állandó választása

Az előző két fejezet eredményeinek tanulsága szerint a dielektromos-állandó kis k -ra vett értékei /melyet a TF-féle árnyékolás jól közelít/ az olvadék szerkezetének meg-

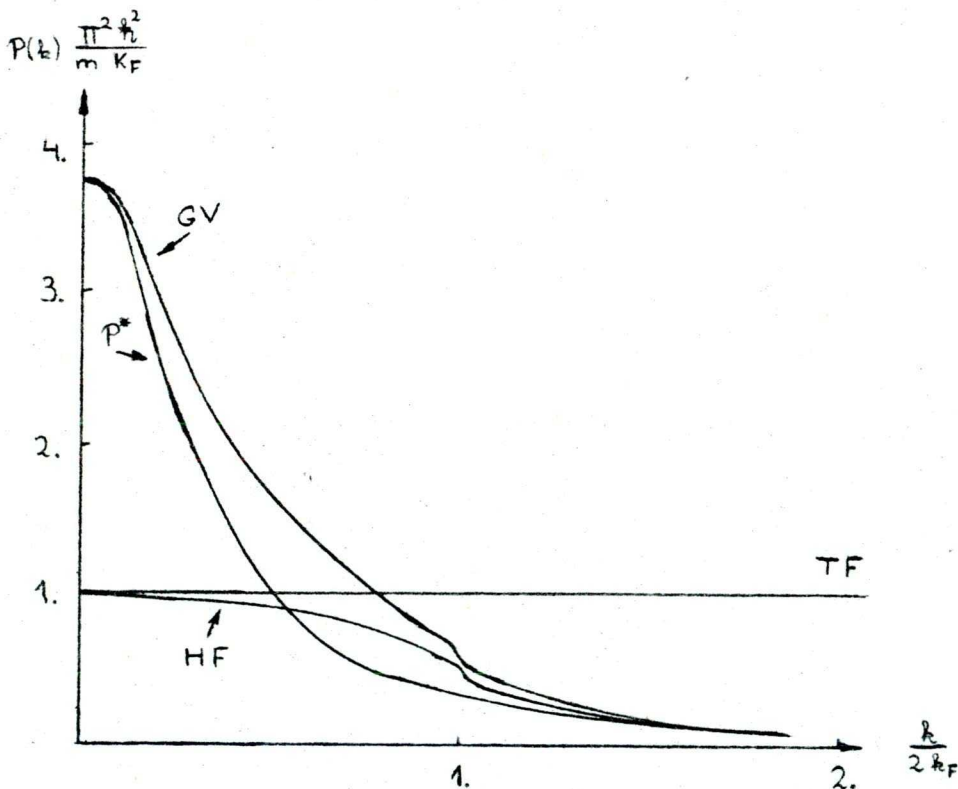
határozásában, nagy k -ra vett értékei /melyet a polarizációs függvény nullához tartása miatt az elsőrendű számolás közelít jól/ a teljes energia meghatározásában játszanak szerepet. Így megfelelő leírást várhatunk egy olyan függvényalaktól, mely kicsi és nagy k értékekre jó aszimptotikával rendelkezik. A legegyszerűbb ilyen kifejezés:

$$P^*(k) = \frac{m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \frac{\mathcal{J}}{1 + 3 \mathcal{J} x^2} \quad /5.1/$$

ahol

$$\mathcal{J} = \frac{P(0)}{P_{HF}(0)} = \frac{1}{1 - \frac{1 + 0.0155 \pi / k_F}{\pi k_F}} \quad ; \quad x = \frac{k}{2 k_F}$$

$P^*(k)$ -t nátrium esetén a többi polarizációs függvénnyel összehasonlítva a 10. ábra mutatja.



10. ábra

Különböző polarizációs függvények nátriumra. GV Geldart-Vosko, HF Hartree-Fock, TF Thomas-Fermi, P^* az /5.1/ szerinti közelítő függvény

A legnagyobb eltérés a pontosnak tekinthető $P(k)/2.9a/$ függvénytől a $k \leq 2k_F$ tartományon van. Az ezen a tartományon a /2.12/ és a /2.13/ integrálokban elkövetett hiba azonban viszonylag kicsi, mert a $\left| \frac{V_k}{V_F} \right|^2 = \cos^2(\lambda r_F k)$ függvénynek ezen a tartományon zérus helye van. Ennek igazolására felhasználjuk az /5.3/ empirikus összefüggést, mely szerint /5. táblázat/ $\lambda r_F k_F \approx 1.7 \approx \frac{\pi}{2}$.

Az /5.1/ polarizációs függvény használata esetén a szabad energiát kiintegrált, analitikus alakban nyerjük. Az eredményeket a függelékben adtuk meg. A párpotenciál /F3.1/ kifejezéséből és a 6. ábrán Na-ra felrajzolt görbéről leolvasható, hogy exponenciálisan csökkenő taszító maggal, negatív minimummal és oszcilláló farokkal rendelkezik, s így mindenképpen jobb közelítést ad, mint a Thomas-Fermi árnyékolással számolt párpotenciál /F2.1/. Az /5.1/ függvénynek nincs logaritmikus szingularitása a $k=2k_F$ helyen, ezért nem $\frac{1}{r_F}$ -ös a lecsengése, s az oszcilláció periódusa sem pontosan $2k_F$. A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy logaritmikus szingularitással nem rendelkező polarizációs függvény használata esetén, pusztán annak nagy k -ra történő nullához tartása miatt a számolt párpotenciál nagy távolságban oszcillálni fog.

A következőkben az analitikus alakú kifejezésekből egyszerű összefüggéseket próbálunk leolvasni. Először a szerkezeti energiára a /F3.3/ egyenletből közelítő kifejezést írunk fel:

$$E_{sz} \approx Z^2 \frac{3\gamma^{2/3}}{8a} \frac{1}{\sin 2t} \exp(-w \cos t + 4k_F r_F \lambda b \cos t) \frac{1}{w} C \quad / 5.2/$$

ahol a C -vel jelölt mennyiség a kifejezés többi tagjaihoz képest lényegesen gyengébben függ η -tól és értéke fémektől függetlenül 1 -nek választható. A kohéziót döntően befolyásoló E_{sz} és E_{ker} tagban egy gyorsan változó exponenciális függvény

fém	Z	$r_p/ae/$	$T_{olv}/^{\circ}K/$	$R_A/ae/$	$k_F \cdot r_p$	G	$3/d$
Li	1	1.134	452	3.32	0.66	8.3	$\frac{0.95}{/2.45/}$
Na	1	1.796	371	4.05	0.85	10.1	$\frac{0.84}{/0.75/}$
K	1	2.514	338	5.02	0.96	11.5	$\frac{0.81}{/0.74/}$
Rb	1	2.798	312	5.36	1.0	12.6	$\frac{0.77}{/0.67/}$
Mg	2	1.229	924	3.46	0.86	10.6	$\frac{0.83}{/0.5/}$
Ca	2	1.871	1118	4.24	1.07	9.4	0.75
Sr	2	2.136	1042	4.63	1.12	10.0	0.73
Ba	2	2.552	998	4.70	1.31	10.6	0.68
Zn	2	1.399	692	2.99	1.13	13.2	$\frac{0.75}{/0.14/}$
Cd	2	1.834	594	3.36	1.32	14.9	$\frac{0.69}{/0.21/}$
Al	3	0.945	933	3.12	0.84	16.4	$\frac{0.83}{/0.26/}$
Ga	3	1.172	303	3.25	1.0	37	0.74
In	3	1.531	430	3.57	1.19	28	0.70
Tl	3	1.796	576	3.70	1.35	22.3	0.67
Sn	4	1.342	505	3.61	1.13	33.5	0.71
Sb	4	1.588	600	3.76	1.29	27.9	$\frac{0.67}{/0.63/}$

5. táblázat

Olvadó fémek Pauling rádiuszának, olvadáspontjának és atomi rádiuszának kísérleti értékei [42], [43], valamint a felhasználásukkal számolt empirikus összefüggések értékei. Az /5.5/ egyenlet jobboldalának kísérleti értékeit a táblázat utolsó oszlopában zárójelbe tettük/

argumentumában mindig a $k_F \cdot r_p$ kombináció szerepel. Mivel ezen mennyiség viszonylag kicsiny változása is az egyes energia-

tagok jelentékeny módosulását eredményezi, ezért fémektől függetlenül azt várjuk, hogy közelítőleg

$$k_F \cdot r_F = \text{állandó} \quad /5.3/$$

Az 5. táblázat tanúsága szerint /5.3/ jól teljesül a különböző fémekre.

A szerkezeti energia /5.2/ alakjának felhasználásával az /1.26/ variációs feltételből a

$$G = \frac{Z^2}{R_a T k_B} \exp(-w \cos t + 4 k_F r_F \lambda b \cos t) \frac{1}{\sin 2t} \left(\frac{1}{w} - \cos t \right) = \frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3} \eta^{1/3} \quad /5.4/$$

egyenletet nyerjük. Az egyenlet jobb oldala η gyorsan változó függvénye, a baloldal pedig a fémre jellemző adatoktól függ. Az 5. táblázat szerint az egyszerű fémekre értéke 10 és 15 között van, mely 0.4-0.45 körüli η értéket jelent, s egyúttal reprezentálja η állandóságát a különböző fémekre.

Újabb egyszerű összefüggésre juthatunk, ha az /5.4/ egyenlet mindkét oldalát az olvadási görbe mentén a hőmérséklet szerint deriváljuk, s felhasználjuk a Lindeman-törvény folyadékokra érvényes alakját $\left. \frac{\partial \eta}{\partial T} \right|_{olv} = 0$ /:

$$\frac{3}{\alpha} = -\beta T k_B + \chi_T \frac{L}{\Delta V} \quad /5.5/$$

ahol

$$\alpha = 3 k_F \lambda r_F b \cdot \cos t + 1 + \frac{1}{4} \left(1 + \cos t w + \frac{w \cos t}{w \cos t - 1} \right)$$

β hőtágulási együttható

χ_T izotermikus kompresszibilitás

L olvadáshő

ΔV olvadásnál bekövetkező relatív térfogatváltozás .

Az 5. táblázatból látható, hogy a /5.5/ összefüggés az alkáliak esetén /ahol a Lindeman-törvény is elég pontos/ jól teljesül.

Kevésbé jó az egyezés a nagyobb vegyértékű fémeknél, ahol a Lindeman törvény is kevésbé pontos. / $(\partial \gamma / \partial T)_{0,lv}$ értékeit lásd a 8. táblázatban/. /az V.1. fejezetben leírt elsőrendű közelítés esetén fémtől függetlenül $\alpha=1$ adódik, mely igen távol van a reális értéktől/. Az /5.5/ összefüggés fennállása egyúttal azt jelenti, hogy az olvadási görbe mentén a $TV^{4/3}$ mennyiség állandó, mely összefüggés az /1.28/ szerinti $\nu(\nu) = \varepsilon \left(\frac{g}{T}\right)^\alpha$ alakú "lágymömb" rendszer esetén egzaktul igaz. Így /5.5/-ből a Lindeman törvényt követő alkáliakra meg lehet állapítani, hogy párpotenciáluk az $\alpha=4-5$ paraméterű lágymömb potenciálhoz áll közel, mely eredmény jól egyezik a kísérleti becslésekkel [1].

4. A kohéziós és termikus tulajdonságok meghatározása

Az /5.1/ szerinti árnyékolással számításokat végeztünk fémolvadékokra az olvadáspontjuk közelében /6. táblázat/. A nyert kohéziós jellemzők mindazon fémeknél jó egyezésben vannak a tapasztalattal, amelyekre az egyszerű pszeudopotenciál közelítés alkalmazható. A termikus tulajdonságok esetén jelentkező nagyobb eltérések oka valószínűleg a kemény gömb közelítés pontatlansága. A számított és a kísérleti eredmények között nagyobb eltérés van a Zn és a Cd valamint a nagyobb, három-négy vegyértékű fémekre, melyekre a pszeudopotenciál közelítés nem ad jó eredményt.

Tájékoztatóképpen néhány fémre /Na, Mg, Al/ elvégeztük a számításokat a /2.9a/ alatti pontosnak feltételezett árnyékolással is. A 7. táblázat szerint a kohéziós jellemzők lényegében változatlanok maradnak, míg a termikus tulajdonságok erősen változnak. Várhatóan a termikus tulajdonságok kielégítő pontosságú számolására csak akkor van mód, ha a kemény gömb rendszer helyett más, lágyabb potenciálú eloszlást választ-

fém	η	$R_A/\text{ae}/$	$-E/\text{ryd}/$	$B/\text{kbar}/$	$\beta \cdot 10^6 (\frac{1}{\text{Å}})$	$\gamma_v (\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3})$
Li	0.40	3.29 /3.32/	0.565 /0.517/	108 / 91/	175 /164/	18.9 /27.3/
Na	0.42	4.17 /4.05/	0.455 /0.459/	46.7 /52.3/	230 /237/	11.2 /13.0/
K	0.44	5.05 /5.02/	0.380 /0.388/	24.2 /26.2/	259 /268/	6.6 /7.6/
Rb	0.45	5.38 /5.36/	0.359 /0.371/	20.0 /20.3/	280 /272/	5.9 /6.9/
Cs	0.46	5.84 /5.79/	0.333 /0.347/	14.8 /14.5/	286 /283/	4.6 /5.7/
Mg	0.38	3.60 /3.46/	1.848 /1.779/	217 /207/	102 /167/	21.6 /35.2/
Ca	0.38	4.47 /4.24/	1.475 /1.455/	85	110 /162/	9.9
Sr	0.41	4.75 /4.63/	1.374 /1.354/	74	119 /110/	8.8
Ba	0.44	5.18 /4.70/	1.250 /1.254/	66	121 / 83/	7.3
Zn	0.42	3.81 /2.99/	1.734 /2.109/	150 /400/	112 /177/	23.1 /56.0/
Cd	0.46	4.32 /3.36/	1.504 /1.988/	111 /313/	136 /134/	14.8 /44.8/
Al	0.40	3.20 /3.12/	4.512 /4.159/	698 /430/	54 /114/	34.3 /47.9/
Ga	0.53	3.49 /3.25/	4.056 /4.415/	495 /455/	99 /100/	53.4 /57.5/
In	0.53	3.94 /3.57/	3.512 /4.055/	293 /330/	110 /115/	38.1 /39.2/
Tl	0.53	4.23 /3.70/	3.219 /4.278/	235 /263/	105 /115/	23.0 /36.8/
Sn	0.49	3.75 /3.61/	6.527 /7.078/	507 /370/	90 /88/	48.3 /32.9/
Pb	0.52	4.00 /3.76/	5.952 /7.251/	419 /286/	98 /123/	36.3 /37.2/

6. táblázat

Folyékony fémek kohéziós és termikus tulajdonságai az /5.1/ alatti árnyékolással számítva. / η pakolási arány, R_A atomi rádiusz, E teljes energia, B térfogati modulusz, β térfogati hőtágulási együttható, γ_v termikus nyomás. A kísérleti adatokat zárójelbe tettük. /

fém	η	$R_A/ae/$	$-E/ryd/$	$B/kbar/$	$\beta \cdot 10^6 (\frac{A}{\sigma_K})$	$\gamma_v (\frac{e_{av}}{e_K})$
Na	0.44	4.13	0.458	51.0	330	15.9
	0.42	4.17	0.455	46.7	230	11.2
		4.05	0.459	52.3	237	13.0
Mg	0.46	3.44	1.925	212	70	14.5
	0.38	3.60	1.848	217	102	21.6
		3.46	1.779	207	167	35.2
Al	0.50	2.98	4.838	780	25	18.1
	0.40	3.20	4.512	698	54	34.3
		3.12	4.159	430	114	47.9

7. táblázat

Az árnyékolás hatása a kohéziós és termikus tulajdonságokra különböző vegyértékű fémek esetén. /1. sor a /2.9a/ alatti pontosnak tekinthető árnyékolással, a 2. sor az /5.1/ közelítő kifejezéssel számított érték. A harmadik sorban a kísérleti adatok láthatók [42], [43]. ./

tunk referencia rendszernek. Valószínűleg a IV. fejezetben tárgyalt "lágý gömb" eloszlás jobb eredményeket szolgáltat.

Végül megemlítjük, hogy az itt leírt analitikus számolás általánosítható keverékek esetére is, s várhatóan több, koncentrációtól is függő összefüggés leolvasására ad lehetőséget.

VI. A SZILÁRD-FOLYADÉK FÁZISÁTMENET

Az előző fejezet /5.5/ összefüggésének levezetésénél már feltételeztük, hogy az olvadási folyamatnál folyadék fázisra a Lindeman törvény érvényes. Ebben a fejezetben általánosabban foglalkozunk az olvadás kérdésével. Először megmutatjuk, hogy a Lindeman törvény szilárd és folyadék fázisra érvényes alakja levezethető abból a feltételezésből, hogy az entrópia nem ideális része az olvadási görbe mentén állandó. Ezután a Lindeman törvény érvényességét vizsgáljuk meg különböző fémek esetén szilárd és folyadék fázisban. Végül a kemény gömb rendszer szilárd fázisának szabad energiájára írunk fel egyszerű kifejezést a pakolási arány függvényében, melynek segítségével meghatározzuk a kemény gömb rendszer fázisátmenetének paramétereit.

1. A Lindeman törvény érvényességének vizsgálata szilárd és olvadt fémekre

Az olvadásra vonatkozó egyik legrégebb empirikus elmélet Lindemantól származik [44]. Ennek értelmében különböző anyagoknál a relatív kitérés négyzetes átlaga az olvadásponton azonos, s ezen mennyiség értéke az olvadási görbe mentén is változatlan marad. Ismeretes a Lindeman törvénynek az olvadék fázisra vonatkozó analogonja is [45], mely szerint az olvadékhoz választható ekvivalens kemény gömb rendszer η pakolási aránya állandó az olvadási görbe mentén. A következőkben megmutatjuk, hogy a két állítás egyszerűen következik abból a feltételezésből, hogy a nem ideális entrópia állandó az olvadási görbe mentén a két fázisban. Variációs közelítést alkalmazva /1.27/ szerint a nem ideális entrópia közelítő ér-

téke éppen a referencia rendszer entrópiájának nem ideális részével egyezik meg. Így ha az olvadék fázisra a kemény gömb referencia rendszert választjuk, akkor:

$$S_{olv}^{ni} = S_{kg}^{ni}(\eta) \quad /6.1/$$

Szilárd fázis esetén pedig az izotróp, harmonikus rezgéseket végző oszcillátorok rendszerét választva /függelék/:

$$S_{sz}^{ni} = k_B \cdot 3 \ln \mathcal{J} + konst. \quad /6.2/$$

ahol $\mathcal{J} = \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle}{k_B}}$ a relativ kitérés négyzetes átlaga, s a konstans az oszcillátorok csatolásától függ.

/6.1/ és /6.2/ szerint a nem ideális entrópia állandósága η és $\mathcal{J}$ állandóságát jelenti és viszont, s így a Lindeman törvény érvényességét egyszerűen az S^{ni} mennyiségen keresztül vizsgálhatjuk. S^{ni} -nek az olvadási görbe menti hőmérséklet szerinti deriváltja könnyen kifejezhető más fizikai mennyiségekkel:

$$\left. \frac{\partial S^{ni}}{\partial T} \right|_{olv} = k_B \left[\frac{\frac{c_v}{k_B} - \frac{3}{2}}{\frac{\gamma_v \gamma}{k_B} - 1} \frac{B}{T} + \gamma_v - \left. \frac{dp}{dT} \right|_{olv} \right] \left(\frac{V_{olv}}{k_B} - 1 \right) \cdot \frac{1}{B} \quad /6.3/$$

$/c_v$ állandó téfogatban mért fajhő, B térfogati modulusz, T olvadáspont, $\gamma_v = \left(\frac{dp}{dT} \right)_v$ termikus nyomás /6.3/-ből S^{ni} állandóságának feltételezésével következik a Lindeman törvény más megfogalmazása, mely szerint az olvadási görbe meredeksége:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{olv} = \frac{\frac{c_v}{k_B} - \frac{3}{2}}{\frac{\gamma_v \gamma}{k_B} - 1} \frac{B}{T} + \gamma_v \quad /6.4/$$

s ezen összefüggésnek mind a szilárd, mind az olvadék jellemzőkkel számolva igaznak kell lennie. A /6.4/ összefüggés hasonló a korábban szilárd fázisra Gilvarry által felírt egyenlethez [46]:

Fém	$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{olv} / F /$ [$\frac{\text{kbar}}{^\circ\text{K}}$]	$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{olv} / K /$ [$\frac{\text{kbar}}{^\circ\text{K}}$]	$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{olv} / SZ /$ [$\frac{\text{kbar}}{^\circ\text{K}}$]	$\frac{\partial \eta}{\partial T} \bigg _{olv} / \frac{\partial \eta}{\partial T} \bigg _v$	$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \bigg _{olv} / \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \bigg _v$
Na	0.110	0.117	0.109	-0.07	-0.08
K	0.057	0.061	0.056	-0.07	-0.09
Rb	0.046	0.051	0.047	-0.13	-0.12
Cs	0.037	0.039	0.038	-0.08	-0.04
Cu	0.176	0.288	0.331	-1.14	0.16
Ag	0.121	0.210	0.222	-1.20	0.07
Zn	0.222	0.267	0.293	-0.27	0.11
Cd	0.166	0.191	0.234	-0.21	0.22
Hg	0.261	0.175	0.260	0.40	0.42
Al	0.157	0.180	0.237	-0.22	0.30
In	0.236	0.238	0.264	-0.01	0.12
Tl	0.158	0.181	0.196	-0.18	0.09
Sn	0.242	0.324	0.321	-0.39	-0.01
Pb	0.141	0.121	0.182	0.19	0.43

8. táblázat

Az olvadási görbe meredeksége normál nyomáson folyadék/F/ és szilárd/SZ/ fázisból számítva, valamint a kísérleti/K/ értékek [42], [43]; [47] különböző fémekre. Az η és a ϵ Lindeman paramétereknek az olvadási görbe mentén és állandó térfogat mellett vett hőmérséklet szerinti deriváltjainak aránya.

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{olv} = \frac{\beta}{T} \frac{1}{2(\gamma - \frac{4}{3})}$$

ahol $\gamma = \frac{\beta \beta V}{c_v}$ a Grüneisen állandó.

Konkrét fémekre vizsgáltuk /6.4/ teljesülését, valamint a δ és az η Lindeman paraméterek állandóságát. Ebből a célból az olvadási görbe mentén vett deriváltakat az állandó térfogat mellett vett deriváltakkal hasonlítottuk össze, felhasználva hogy:

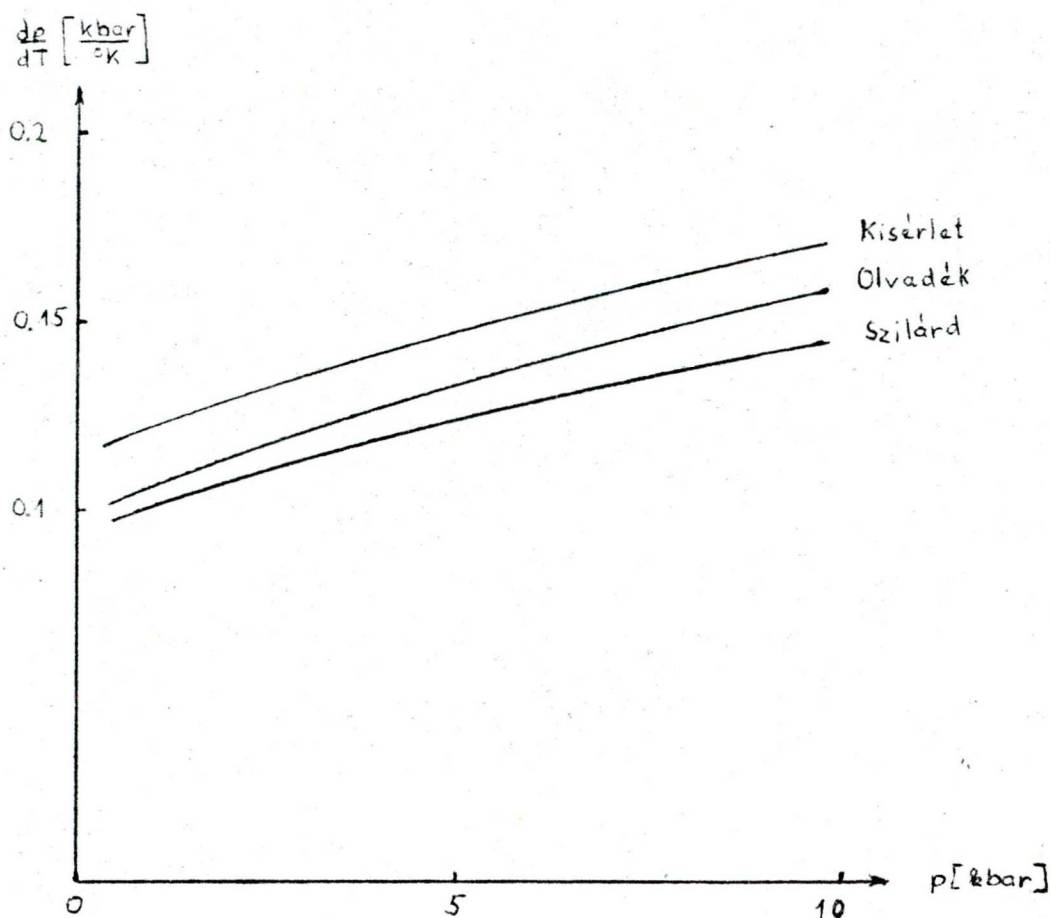
$$\frac{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{olv}}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v} = \frac{\left. \frac{\partial S^{ni}}{\partial T} \right|_{olv}}{\left. \frac{\partial S^{ni}}{\partial T} \right|_v} \quad , \quad \frac{\left. \frac{\partial \delta}{\partial T} \right|_{olv}}{\left. \frac{\partial \delta}{\partial T} \right|_v} = \frac{\left. \frac{\partial S^{ni}}{\partial T} \right|_{olv}}{\left. \frac{\partial S^{ni}}{\partial T} \right|_v}$$

ahol

$$\left. \frac{\partial S^{ni}}{\partial T} \right|_v = k_B \left(\frac{C_v}{k_B} - \frac{3}{2} \right) \cdot \frac{1}{T}$$

A normál nyomás esetén nyert eredményeket a 8. táblázat tartalmazza. Az egyes számolt kifejezések erősen függenek a kísérleti értékek pontosságától, így csak általánosságban tehetünk kijelentéseket. Megállapítható, hogy a Lindeman törvény szilárd fázisra általában jobban teljesül, mint az olvadékokra. Ennek valószínű oka az, hogy a szilárd fázis szerkezetének alapját képező szabályos kristályrács a jellegét kevésbé változtatja meg nagy nyomások esetén, mint a pillanatnyi körülmények hatására jobban módosuló folyadék szerkezet. A 8. táblázatból kiolvasható másik következtetés, hogy a Lindeman törvény az olvadékok közül csupán az alkáliakra jelent jó leírást, réz és ezüst esetén nem teljesül, a többi fémre pedig csak erősen közelítő érvényű. Ezen állítás valószínű magyarázata az, hogy a bonyolultabb elektron-szerkezetű és nagyobb vegyértékű ionok esetén az optimális lokális rend /és ezzel együtt az entrópia/ jobban változik a nyomás növelésével, mint az egyszerű szerkezetű, s így kisebb változtatossággal bíró ionokból álló fém esetén.

Nátrium esetén nagyobb nyomások esetén is vizsgál-



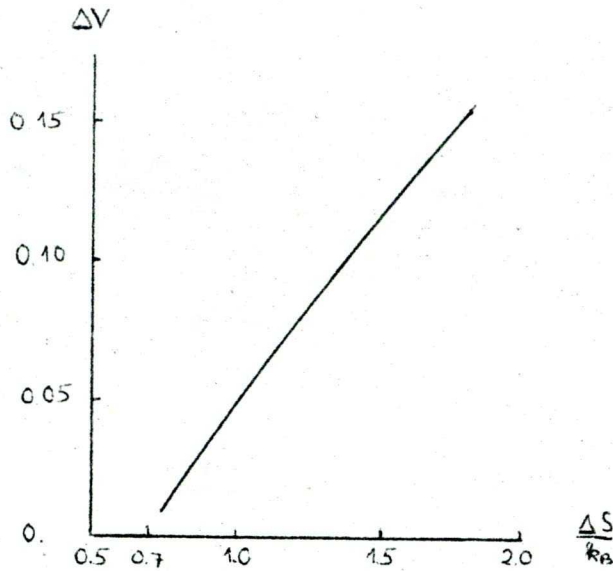
11. ábra

A Lindeman törvény /6.4/ alakjának vizsgálata nagyobb nyomások esetén nátriumra. A kísérleti adatok forrása [48].

tuk a /6.4/ összefüggés teljesülését. A 11. ábra tanúsága szerint a Lindeman törvény nagyobb nyomások esetén is hasonló pontosságú leírást nyújt, mint $p = p_{\text{atm}}$ -nál.

2. Az olvadási entrópia $\Delta V \rightarrow 0$ határesetben

Nátrium és argon esetén az olvadási entrópiát /a két fázis entrópiájának különbségét/ a relatív térfogatkülönbség függvényében ábrázolva /12. ábra/ megállapítható [49], hogy ezen két különböző kristályszerkezetű anyag esetén a



12. ábra

Az olvadási entrópia az olvadásnál bekövetkező relatív térfogatváltozás függvényében argon és nátrium esetén [49].

$\Delta S(\Delta V)$ függvény azonos alakú, s a $\Delta V \rightarrow 0$ határesetben extrapolált értéke közel $k_B \ln 2$.

Ezen kísérleti tény magyarázatához határozzuk meg a /6.2/ egyenletben szereplő konstans értékét az oszcillátorok különböző csatolása esetén. A független oszcillátorokkal dolgozó Einstein-modell esetén a nem ideális entrópia: /függelék 4./

$$\frac{S_E^{ni}}{k_B} = \ln \frac{\langle u^3 \rangle}{R_a^3} \quad |6.5|$$

Ez a modell egy olyan ideális gáznak felel meg, ahol a "szabad térfogat" $\langle u^3 \rangle$ -gok egyezik meg. Az egymáshoz csatolt oszcillátorokat leíró Debye-modell esetén:

$$\frac{S_D^{ni}}{k_B} = \ln \frac{\langle u^3 \rangle}{R_a^3} - \ln 2 \quad |6.6|$$

A korreláció miatt az entrópia lecsökkent. Ugyanis bár egy részecske ugyanakkora szabad térfogattal bír, mégis az egész



rendszerre vett időátlag kisebb lesz, hiszen a korreláció miatt ha egy részecske kitérése nagy, egy másiké ugyanabban az időpontban kicsi.

A /6.5/ és /6.6/ összefüggéseket az olvadási entropia becslésére próbáljuk felhasználni a $\Delta V \rightarrow 0$ esetben. Mivel ekkor a két fázis termodinamikai jellemzői ρ, V, T, μ azonosak, feltehető hogy az $\langle u^3 \rangle$ mennyiséget meghatározó lokális környezet sem különbözik számottevően, s így $\langle u^3 \rangle$ a két fázisban közel egyenlő. A továbbiakban kihasználjuk azt a tényt, hogy a folyadékban a részecskék a többi átlagos potenciálterében rezgéseket végeznek, ezen rezgések sokkal gyorsabbak, mint a részecskék transzlációs mozgása, és az egyes oszcillátorok között nincs hosszútávú kölcsönhatás. Így a folyadék fázis entrópiájára jó közelítésként a /6.5/ szerinti Einstein-modellből adódót választhatjuk. A szilárd fázis entrópiájának leírására a /6.6/ kifejezést használjuk. Ezzel magyarázni tudjuk a $\Delta S(\Delta V \rightarrow 0) = 2k_B \ln 2$ összefüggést. Vagyis szilárd és olvadék állapotban az $\langle u^3 \rangle$ mennyiség azonos, és a szilárd fázis kisebb entrópiájáért az oszcillátorok közti korreláció a felelős, / mely a szabályos kristályszerkezet következménye/.

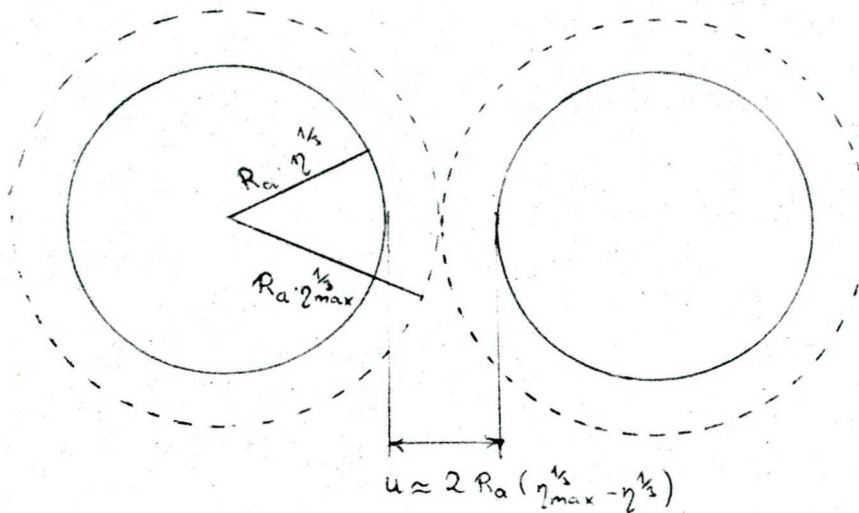
3. Fázisátmenet a kemény gömb rendszerben

A kemény gömb rendszer szilárd fázisára a /6.6/-ban szereplő $\langle u^3 \rangle$ mennyiség egyszerű geometriai megfontolásokból közelítőleg meghatározható. A 13. ábráról leolvasható módon:

$$\frac{\langle u^3 \rangle}{R_c^3} = [2[\eta_{\max}^{1/3} - \eta^{1/3}]]^3 \quad /6.7/$$

$\eta_{\max} = 0.74$ a pakolási arány szoros illeszkedés esetén. / A

/6.7/ összefüggés annál jobban teljesül, mennél szorosabb a pakolás, azaz mennél kisebb az $\frac{2\eta_{\max}}{\eta}$ mennyiség. /6.7/-et /6.6/-ba



13. ábra

A kemény gömb rendszerben lévő átlagos szabad térfogat közelítő meghatározása

helyettesítve:

$$\frac{S_{sz}^{ni}}{k_B} = 3 \cdot \ln 1,45 \left[1 - \left(\frac{\eta}{\eta_{max}} \right)^{1/3} \right] \quad / 6.8 /$$

Igy ismerjük a kemény gömb rendszer szilárd fázisának szabad energiáját is a pakolási arány függvényében. A /6.8/-ból kapható állapotegyenlet:

$$\frac{pV}{k_B T} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\eta}{\eta_{max}} \right)^{1/3}}$$

mely azonos a cella elméletből adódóval [50]. Ez a számítógépes kísérletek eredményeivel való összevetés szerint meglehetősen pontos leírást ad, különösen az $1 - \left(\frac{\eta}{\eta_{max}} \right)^{1/3} \ll 1$ esetben. A /6.8/ összefüggés külön előnye, hogy az entrópia konstans értékét is megadja.

A szilárd és folyadék fázis szabad energiájának ismeretében kiszámítottuk a kemény gömb rendszerben számi-

	számított	"kísérlet" [2]
$\eta/\eta_{\max} \text{ (olv.)}$	0.662	0.667
$\eta/\eta_{\max} \text{ (szil.)}$	0.747	0.736
$\pi = \frac{pV}{k_B T V_2}$	8.42	8.27
$\Delta V/V_3$	0.128	0.103
$\Delta S/k_B$	1.37	1.16

9. táblázat

A kemény gömb rendszer fázisátmenetének paraméterei

tógépes kísérletekkel talált fázisátmenet paramétereit. A 9. táblázat szerint a számolt értékek /különösen a sűrűségek és a nyomás értékei/ meglepően jó egyezésben vannak a "kísérleti" adatokkal. Ez az egyezés áttételesen a /6.8/ összefüggés pontosságát is igazolja.

ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatunkban az egyszerű folyékony fémek szerkezetével, termikus és kohéziós tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztunk. Módszerünket az jellemezte, hogy közelítő számítási eljárásokat vizsgáltunk illetve fejlesztettünk ki, meghatároztuk az egyes jellemzőket döntően befolyásoló tényezőket, majd az általunk javasolt módon konkrét anyagokra végeztünk számításokat.

Az Ashcroft és Langreth által az ekvivalens kemény gömb átmérő választására adott empirikus formulát a variációs elvből kiindulva levezettük, s megállapítottuk, hogy a folyadékok szerkezetéről sok információt hordozó "egy ütközésre jutó átlagos kinetikus energiacsere" értéke a sűrű folyadékokban lévő többszörös és nem centrális ütközések és a vonzó kölcsönhatás miatt nagyjából ugyanaz, mint az ideális gázban. Rámutattunk az AL-formula által szolgáltatott rossz hőmérsékletfüggésre, mely az általunk adott képletben már lényegesen javul, s amelynek felhasználásával nyert fajhő jól tükrözi a folyékony fémek fajhőjének átlagos tulajdonságait.

Megállapítottuk, hogy a kemény gömb eloszlás párkorrelációs függvényének ismeretében - a kemény gömb rendszer korrelációs függvényei közti összefüggések miatt - egy reális folyadék szabad energiáját $O(s^4)$ maximális pontossággal lehet meghatározni /s a lágyságra jellemző paraméter/, és minden további két korrelációs függvény ismerete két renddel javítja az elérhető pontosságot. A fentiek alapján meghatároztuk egy "lágys gömb" referencia rendszer tulajdonságait, melynek segítségével pontosabb közelítő számítások végezhetők reális folyadékokra.

A szerkezetet és a fémes kohéziót döntően befolyásoló dielektromos állandó vizsgálatából megállapítottuk, hogy kis k -ra vett értékei a szerkezetet, nagy k -ra vett értékei pedig döntően a kohéziót határozzák meg. Az általunk javasolt közelítő dielektromos állandó felhasználásával fémes folyadékokra végeztünk számításokat, mely analitikus kifejezések megfelelően leírják a reális folyadékok szerkezetét, kohéziós és termikus tulajdonságait. A szabad energia analitikus alakjából egyszerű összefüggéseket tudtunk leolvasni egy fém Pauling-rádiusza és Fermi-hullámszáma között, magyarázni tudtuk a pakolási arány fémektől függetlenül közel állandó voltát, és a Lindeman törvény teljesülését fémes olvadékokra.

A befejező részben a szilárd-folyadék fázisátmenettel foglalkoztunk. Megmutattuk, hogy a Lindeman törvény szilárd és folyadék fázisban való teljesülése annak következménye, hogy az entrópia nem ideális része a két fázisban az olvadási görbe mentén állandó. A Lindeman törvény új megfogalmazását adtuk és megvizsgáltuk ennek teljesülését. Az azonos térfogaton bekövetkező olvadás esetén az olvadási entrópiát a két fázisban a részecskék közötti különböző mértékű korreláció következményeként értelmeztük. Kemény gömb rendszer esetén a szilárd fázis szabad energiájára közelítő kifejezést irtunk fel, és segítségével meghatároztuk a rendszer fázisátmenetének paramétereit.

Végül megemlítjük, hogy az itt felírt számítások még több ponton folytathatók. Így elsősorban a lágy gömb referencia rendszer felhasználására, valamint a 4. fejezetben leírt analitikus számítás keverékekre való általánosítására van lehetőség.

FÜGGELEK

1.A /3.3/ kifejezésben szereplő arányossági tényező

$$f_p(\eta) = \frac{d(\eta)}{\sum_{i=0}^p \Delta^i a_i(\eta, p)} \quad | F1.1/$$

ahol:

$$\Delta = \left(\frac{\eta_m}{\eta} \right)^{1/3} - 1 \quad ; \quad \eta_m = 9 \frac{\pi R_m^3}{6}$$

Ha R_m az átlagos iontávolsággal egyenlő, akkor $\eta_m = 0.74$. Továbbá:

$$d(\eta) = -\frac{2-\eta}{4(2+\eta)} \quad ; \quad a_0 = -\frac{1-\eta}{2^2} \quad ; \quad a_1 = \eta \frac{6}{p+1}$$

$$a_2 = \frac{\eta(1-7\eta)}{1-\eta} \frac{6}{(p+2)(p+1)} \quad ; \quad a_3 = \frac{\eta(-1-7\eta+17\eta^2)}{(1-\eta)^2} \frac{12}{(p+3)(p+2)(p+1)} ;$$

$$a_4 = \frac{\eta(-1+3\eta+19\eta^2)}{(1-\eta)^2} \frac{36}{(p+4)(p+3)(p+2)(p+1)} ;$$

$$a_5 = \frac{\eta^2(1+2\eta)}{(1-\eta)^2} \frac{6!}{(p+5)(p+4)(p+3)(p+2)(p+1)} ;$$

$$a_6 = \frac{\eta^2(1+2\eta)}{(1-\eta)^2} \frac{6!}{(p+6)(p+5)(p+4)(p+3)(p+2)(p+1)} ;$$

Az /F1.1/ kifejezést η függvényében a 7. ábra mutatja.

FÜGGELEK

2. Kohéziós tulajdonságok Thomas-Fermi árnyékolás esetén

A /2.8/ polarizációs függvényt a

$$p_{TF} = \frac{k_s^2}{4\pi e^2}$$

alakba írjuk, ahol k_s a Thomas-Fermi hullámszám. A párpotenciál:

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{2} (1 + \operatorname{ch} 2k_s r_0) \frac{e^{-k_s r}}{r} \quad /F2.1/$$

A térfogati energia:

$$E_{\text{tér}} = E_{el}^{(0)} - \frac{Z^2 e^2}{4} k_s (1 - e^{-2k_s r_0}) - \frac{Z^2 e^2}{2\Omega} \frac{4\pi}{k_s^2}$$

A /2.13/ integrál az /1.16/ összefüggés szerint elvégezhető:

$$E_{\text{szek}} = \frac{2\pi Z^2 e^2}{\Omega} \frac{1 + \operatorname{ch} 2k_s r_0}{2} d^2 \frac{x}{12\eta \left[1 + \frac{(1-\eta)^2 x^3 + 6\eta(1-\eta)x^2 + 18\eta^2 x - 12\eta(1+2\eta)e^x}{12\eta \left[(1+\frac{1}{2}\eta)x + 1+2\eta \right]} \right]}$$

$$x = d k_s$$

ahol d a kemény gömb átmérő.

3. A kohéziós tulajdonságok közelítő P^* használata esetén

A polarizációs függvényt az /5.1/ összefüggés határozza meg. A párpotenciál:

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} \frac{e^{-2k_F r_0 \cos t}}{\sin 2t} \frac{1}{4} \left\{ 2 \sin[2t + 2k_F r_0 \sin t] + \right. \\ \left. + e^{-4k_F r_0 \cos t} \sin[2t + (r+2r_0) \cdot 2k_F \sin t] + \right. \\ \left. + e^{4k_F r_0 \cos t} \sin[2t + (r-2r_0) \cdot 2k_F \sin t] \right\} \quad /F3.1/$$

ahol:

$$k = \sqrt{\frac{1}{3\pi k_F}} \quad ; \quad \cos 2t = \frac{1}{6\sigma k^2} \quad ; \quad \sigma = \frac{P(0)}{P_{HF}(0)}$$

A térfogati energia:

$$E_{kF} = E_{el}^{(0)} - \frac{Z^2 e^4}{2} b k_F \left\{ \frac{\pi n t}{\pi n 2t} + \exp(-4r_0 k_F b \omega t) \frac{\sin(t + 4r_0 k_F b \pi n t)}{\pi n 2t} \right\} - \frac{Z^2 e^4}{4\Omega} \frac{1}{P(0)}$$

/F3.2/

Mivel az $u(r)$ párpotenciál Yukawa-potenciálok összegévé alakítható át, ahol a kitevő mind valós, mind komplex lehet, ezért a /2.13/ integrál /1.16/ felhasználásával elvégezhető:

$$E_{szerk} = -d^2 \frac{Z^2 e^4}{2\Omega} \cdot \frac{\pi}{\pi n 2t} \left\{ 2f(-2t) + \right. \\ \left. + e^{4k_F r_0 b \omega t} f(-2t + 4k_F r_0 b \pi n t) + \right. \\ \left. + e^{-4k_F r_0 b \omega t} f(-2t - 4k_F r_0 b \pi n t) \right\}$$

/F3.3/

Ahol:

$$f(y) = \frac{ce - ag}{c^2 + g^2}$$

$$a = (1 + \frac{1}{2}\eta) w^2 \cos(2t + y) + (1 + 2\eta) w \cos(t + y)$$

$$e = (1 + \frac{1}{2}\eta) w^2 \sin(2t + y) + (1 + 2\eta) w \sin(t + y)$$

$$c = 12\eta(1 + 2\eta) + 12\eta(1 + \frac{1}{2}\eta) w \cos t + e^{w \cos t} \left\{ (1 - \eta)^2 w^3 \cos(3t + w \sin t) + \right. \\ \left. + 6\eta(1 - \eta) w^2 \cos(2t + w \sin t) + 18\eta^2 w \cos(t + w \sin t) - 12\eta(1 + 2\eta) \cos(w \sin t) \right\}$$

$$g = 12\eta(1 + \frac{1}{2}\eta) w \sin t + e^{w \cos t} \left\{ (1 - \eta)^2 w^3 \sin(3t + w \sin t) + \right. \\ \left. + 6\eta(1 - \eta) w^2 \sin(2t + w \sin t) + 18\eta^2 w \sin(t + w \sin t) - 12\eta(1 + 2\eta) \sin(w \sin t) \right\}$$

$$w = d \cdot k_F \cdot b$$

FÜGGELEK

4. A szilárd fázis nem ideális entrópiája

Annak valószínűségét, hogy egy izotróp oszcillátor kitérése u a Gauss-eloszlás határozza meg [51]:

$$n(u) = \left(\frac{3}{2\pi \langle u^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3}{2} \frac{u^2}{\langle u^2 \rangle} \right)$$

Az entrópia:

$$S \sim k_B \int \ln n(u) \cdot n(u) du$$

s innen egyszerűen:

$$S^{\text{ni}} = 3 k_B \ln J + \text{const.}$$

ahol $J = \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle}{R_a^2}}$ a relativ kitérés négyzetes átlaga.

A frekvencia-spektrum legyen $f(\omega)$. A kitérés négyzetes átlaga és az entrópia kifejezése magas hőmérsékleten [52]:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3}{m} k_B T \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega^2} d\omega \quad |F4.1|$$

$$S = 3 k_B \int_0^\infty \left(1 - \ln \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) f(\omega) d\omega \quad |F4.2|$$

Továbbá Gauss-eloszlás esetén:

$$(\langle u^2 \rangle)^{3/2} \cdot 1.228 = \langle u^3 \rangle \quad |F4.3|$$

Igy /F4.1/, /F4.2/ és /F4.3/ felhasználásával kapható, hogy:

$$\frac{S^{\text{ni}}}{k_B} = \ln \frac{\langle u^3 \rangle}{R_a^3} - 0.029 - J$$

ahol:

$$J = \frac{3}{2} \left[\int_0^\infty 2 \ln \omega \cdot f(\omega) d\omega + \ln \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega^2} d\omega \right]$$

Az λ mennyiség az oszcillátorok közti korreláció mértékét méri, és $\lambda \geq 0$.

Einstein modell esetén:

$$f(\omega) = \delta(\omega - \omega_E)$$

$$\lambda = 0$$

$$\frac{S_E^{ni}}{k_B} \approx \ln \frac{\langle u^2 \rangle}{R_a^2}$$

Debye modell esetén:

$$f(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$$

$$\lambda = \frac{3}{2} \ln 3 - 1 \approx 0.65$$

$$\frac{S_D^{ni}}{k_B} \approx \ln \frac{\langle u^2 \rangle}{R_a^2} - 0.68 \approx \ln \frac{\langle u^2 \rangle}{R_a^2} - \ln 2$$



Köszönetet mondok a Központi Fizikai Kutató Intézet tudományos vezetésének és kutató kollektívájának, akik elősegítették és figyelemmel kísérték munkámat.

Ezuton mondok köszönetet témavezetőmnek Kollár Jánosnak, akinek bíráló megjegyzései és értékes tanácsai sokat segítettek munkámban.

Köszönetemet fejezem ki Solt Györgynek, Fazekas Patriknak és Jánossy Andrásnak az értekezéssel kapcsolatos hasznos tanácsaikért, észrevételeikért.

HIVATKOZÁSOK:

- [1] J.F.Hansen és I.R.McDonald: Theory of simple liquids,
Academic Press /1976/
- [2] B.J.Alder és T.E.Wainwright: J.Chem.Phys. 27,1208 /1957/
- [3] G.W.Hoover et al.: J.Chem.Phys. 55,1128 /1971/
- [4] G.W.Hoover et al.: J.Chem.Phys. 52,4931 /1970/
- [5] J.F.Hansen: Phys.Rev. A2,221 /1970/
- [6] M.S.Green: The molecular theory of liquids, Nort Holland /1952/
- [7] J.G.Kirkwood: J.Chem.Phys. 3,300 /1935/
- [8] J.K.Percus és G.J.Yevick: Phys.Rev. 110,1 /1958/
- [9] Van Leeuwen et al.: Physica 25,792 /1959/
- [10] L.S.Ornstein és F.Zernike: Proc.Akad.Sci./Amsterdam/
17,793 /1914/
- [11] Physics of simple liquids /szerk. E.N.V.Temperly, J.S.Rowlinson
és G.S.Rushbrook/ Nort Holland /1968/
- [12] F.Thiele: J.Chem.Phys. 39,474 /1963/
- [13] M.S.Wertheim: Phys.Rev.Lett. 10,321 /1963/
- [14] F.H.Ree és W.G.Hoover: J.Chem.Phys. 40,939 /1964/
- [15] N.F.Carnahan és K.L.Starling: J.Chem.Phys. 51,635 /1969/
- [16] L.Verlet és J.J.Weis: Phys.Rev. A5,939 /1972/
- [17] N.W.Ashcroft és J.Lekner: Phys.Rev. 145,83 /1966/
- [18] R.Zwanzig: J.Chem.Phys. 22,1420 /1954/
- [19] A.Isihara: J.Phys. A1,559 /1968/
- [20] T.Lukes és R.Jones: J.Phys. A1,29 /1968/
- [21] J.S.Rowlinson: Mol.Phys. 8,107 /1964/
- [22] J.A.Barker és D.Henderson: J.Chem.Phys. 47,4714 /1967/
- [23] H.C.Andersen, J.D. Weeks és D.Chandler: Phys.Rev. A4,1557 /1971/
- [24] F.Seitz: The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill /1940/
- [25] H.Hellmann és W.J.Kassatotchkin: J.Chem.Phys. 4,327 /1936/

- [26] E.G.Brovman és Y.Kagan:Uszp.Fiz.Nauk 112,389 /1974/
- [27] V.Heine és D.Jeaire:Solid State Physics /szerk. Ehrenreich, F.Seitz és D.Turnbull/ 24.köt. Academic Press /1970/ 250.o.
- [28] Solt György:Magyar Fiz.Folyóirat 24,343 /1976/
- [29] D.Pines:Elementary Excitations in Solids,Benjamin Press /1963/
- [30] V.Heine és I.Abarenkov:Phil.Mag. 9,451 /1964/
- [31] N.W.Ashcroft: Phys.Lett. 23,48 /1966/
- [32] J.Hubbard: Proc.Roy.Soc. A243,336 /1958/
- [33] D.J.W.Geldart és S.H.Vosko: Canad.J.Phys. 44,2137 /1966/
- [34] L.J.Sham: Proc.Roy.Soc. Ser A 283,33 /1965/
- [35] R.W.Shaw: J.Phys.C. 3,1140 /1970/
- [36] N.W.Ashcroft és D.C.Langreth: Phys.Rev. 159,500 /1967/
- [37] J.Hafner: Phys.Rev. A16,351 /1977/
- [38] F.Iglói: phys.stat.sol. /b/ 92,K85 /1979/
- [39] D.J.Edwards és J.Jarzynski: J.Phys.C. 5,1745 /1972/
- [40] F.Iglói és J.Kollár: KFKI Preprint (megjelenés előtt)
- [41] G.Solt és J.Kollár: Sol.State Comm. 16,453 /1975/
- [42] B.C.Allen:Liquid Metals,Chemistry and Physics szerk.S.Z.Beer Marcel Dekker /1972/ 186.o.
- [43] G.M.B.Lebber és R.L.F.Stephens:Physical Acoustics,szerk. W.P.Mason Academic Press /1968/ IV.B. köt. 63.o.
- [44] F.A.Lindeman: Z.Physik 11,609 /1910/
- [45] D.Stroud és N.W.Ashcroft: Phys.Rev. B5,371 /1972/
- [46] J.J.Gilvarry:Phys.Rev. 102,308 /1956/
- [47] K.Gschneider: Solid State Physics szerk. F.Seitz és D.Turnbull Academic Press /1964/ 16.köt. 275.o.
- [48] I.N.Makarenko,A.M.Nikolaenko és S.M.Stishov:Proc.Third Internat.Conf.Liquid Metals,Eristol 1976, szerk. R.Evans és D.A.Greenwood Inst.Phys.,vol. 30,London 1977, 79.o.
- [49] Stishov et al :Phys.Lett. 45A,18 /1973/
- [50] W.W.Wood: J.Chem.Phys. 20,1334 /1952/

- [51] S. Franchetti: Il Nuovo Cimento 26B, 493 /1975/
- [52] M. Born és K. Huang: Dynamical Theory of Crystal Lattices,
Oxford /1954/