

МОДЕЛЬ УЧЕТА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ВКЛАДА В ЭНЕРГИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ ЦЕЗИЯ В РАМКАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Давыдов А.Г.⁽¹⁾, Смолярчук Е.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Теоретическое описание термодинамических свойств жидкостей является актуальной задачей в области физической химии. Важную роль в теоретических методах микроскопического описания свойств жидкого состояния занимает статистическая теория.

Данная работа направлена на исследование термодинамических свойств галогенидных расплавов цезия с помощью статистической теории. Затруднение таких расчетов заключается в отсутствии точных решений для сложных моделей взаимодействия (например, при учете поляризации). Поэтому целесообразно воспользоваться методом термодинамической теории возмущений (ТРТ) и учесть более слабые поляризационные взаимодействия как возмущающую добавку к системе заряженных твердых сфер, определяющей структуру расплава.

В рамках ТРТ-подхода свободную энергию расплава можно записать в виде:

$$F = F_{CHS} + U_{Pol} = F_{CHS} + \frac{\rho}{4\pi^2} \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{Pol}(k) \cdot g_{ij}^{CHS}(k) \cdot k^2 dk,$$

где $g_{ij}^{CHS}(k)$ – парная функция распределения в пространстве Фурье-образов, связанная со структурными факторами и, следовательно, с прямыми корреляционными функциями, которые имеются в литературе для системы CHS только в прямом пространстве. В рамках данной работы выведены Фурье-образы прямых корреляционных функций для системы CHS, однако они имеют слишком громоздкий вид и не приводятся в тексте. Ниже представлен вид парного потенциала взаимодействия $\varphi_{ij}^{Pol}(k)$ в обратном Фурье-пространстве, в котором параметр E_{ij} зависит от диэлектрической проницаемости расплава, поляризуемостей и радиусов Борновских полостей катиона и аниона:

$$\varphi_{ij}^{Pol}(k) = \pi k E_{ij} \left(\frac{\sin k d_{ij}}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos k d_{ij}}{k d_{ij}} - \int_{d_{ij}}^\infty \frac{\sin k R}{R} dR \right).$$

В докладе будет подробно представлена модель для учета поправки в свободную энергию за счет поляризационных взаимодействий ионов в галогенидных расплавах цезия и их бинарных смесях, а также результаты расчетов энергий указанных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01234.