УДК 544.112,538.915,544.182.22

ЭФФЕКТИВНОЕ ПАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВИЛЛСА–ХАРРИСОНА В ЖИДКИХ МЕДИ И СЕРЕБРЕ

© 2020 г. Н. Э. Дубинин^{1, 2, *}

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия ²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: ned67@mail.ru Поступила в редакцию 16.12.2018 г. После доработки 06.05.2019 г. Принята к публикации 18.06.2019 г.

В рамках модели Виллса–Харрисона изучено влияние учета недиагональных по магнитному квантовому числу *d*–*d*-электронных перекрытий между соседними атомами на эффективное парное взаимодействие в жидких Си и Аg. Найдено, что увеличение доли недиагональных перекрытий приводит к изменению глубины и положения первого минимума парных потенциалов в обоих исследуемых металлах.

Ключевые слова: переходный металл, *d*-*d*-электронные перекрытия, модель Виллса-Харрисона, псевдопотенциал Бретоннета-Силберта

DOI: 10.31857/S0002337X19120029

введение

Различные теоретические подходы к изучению жидких переходных металлов и содержащих их расплавов интенсивно развиваются в настоящее время [1–16]. Широко применяемый в названной области исследований метод Виллса-Харрисона (WH) [17] основан на искусственном разделении *s*-*d*-гибридизированных электронов на *s*-электронные состояния, описываемые в приближении почти свободных электронов [18], и *d*-электронные состояния, локализованные на атоме и описываемые в рамках модели Харрисона-Фройена [19], состоящей в совместном использовании модифицированной для переходных металлов теории псевдопотенциала [20] и теории "muffin-tin"-потенциала [21]. Учет *s*-*d*-гибридизации осуществляется в данном подходе путем введения терминов эффективной *s*- и *d*-электронной валентности.

В работе [22] мы предложили коррекцию WH-модели, учитывающую недиагональные по магнитному квантовому числу *m* перекрытия между *d*-состояниями в переходных металлах, и применили данную коррекцию к изучению эффективных парных взаимодействий в чистых жидких Fe, Co и Ni. В настоящей работе аналогичный анализ проведен для переходных металлов с полностью заполненной внешней *d*-оболочкой на примере Cu и Ag.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эффективный парный потенциал WH $\phi_{WH}(r)$ записывается следующим образом:

$$\varphi_{\rm WH}(r) = \varphi_s(r) + \varphi_d(r), \qquad (1)$$

где $\varphi_s(r)$ и $\varphi_d(r)$ – вклады, обусловленные *s*- и *d*-электронными состояниями соответственно.

Вклад $\phi_s(r)$ рассчитывается в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу (здесь и далее все величины приводятся в атомных единицах (а.е.))

$$\varphi_s(r) = \frac{z_s^2}{r} + \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 \mathrm{d}q, \qquad (2)$$

где z_s — эффективная валентность *s*-электронов, Ω — средний атомный объем, F(q) — характеристическая функция

$$F(q) = -\frac{\Omega q^2}{8\pi} \omega^2(q) [(\varepsilon_H(q) - 1)^{-1} + (1 - f(q))]^{-1}.$$
 (3)

Здесь $\varepsilon_H(q)$ — диэлектрическая проницаемость Хартри, f(q) — обменно-корреляционная функция, $\omega(q)$ — форм-фактор псевдопотенциала неэкранированного иона $\omega(r)$:

$$\omega(q) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_{0}^{\infty} \omega(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^{2} \mathrm{d}r.$$
 (4)

Металл	<i>R</i> _{<i>C</i>} , a.e. [27]	<i>a</i> , a.e. [27]	z _s [27]	z_d	<i>r</i> _d , a.e. [19]	Ω, a.e. [26]
Cu	0.81	0.142	1.4	9.6	1.266	89
Ag	1.04	0.195	1.4	9.6	1.682	130

Таблица 1. Входные данные, используемые для расчета

В настоящей работе, как было предложено в [23], используется локальный модельный псевдопотенциал Бретоннета-Силберта (BS) [24]:

$$\omega_{\rm BS}(r) = \begin{cases} \sum_{n=1}^{2} B_n \exp\left(\frac{r}{na}\right), & r \le R_C \\ -z_s/r, & r \ge R_C \end{cases}$$
(5)

где a и R_{C} – параметры потенциала BS, имеющие физический смысл "мягкости" отталкивательной ветви потенциала и модельного радиуса ионного остова соответственно; B_1 и B_2 – коэффициенты, найденные из условия непрерывности $\omega_{BS}(r)$ и его первой производной при $r = R_{c}$:

$$B_1 = (z_s / R_C) [1 - 2a / R_C] \exp(R_C / a),$$
(6)

$$B_2 = (2z_s/R_C)[a/R_C - 1]\exp(0.5R_C/a).$$
(7)

Обменно-корреляционные эффекты при расчете $\phi_{s}(r)$ учитываются в работе в рамках приближения Вашишты-Сингви [25].

Входящий в правую часть выражения (1) парный потенциал $\phi_d(r)$ состоит из двух частей:

$$\varphi_d(r) = \varphi_b(r) + \varphi_{cg}(r), \qquad (8)$$

где $\phi_b(r)$ – вклад, обусловленный наличием в металле *d*-зоны (band); $\phi_{cg}(r)$ – вклад, возникающий из-за смещения центра (center of gravity) d-зоны, вызванного неортогональностью *d*-состояний в металле [17]:

$$\varphi_b(r) = -z_d \left(\frac{10 - z_d}{10}\right) \left(\frac{12}{v}\right)^{1/2} \frac{r_d^3}{r^5} K_b, \tag{9}$$

$$\varphi_{cg}(r) = z_d \frac{r_d^6}{r^8} K_{cg}.$$
 (10)

Здесь z_d – эффективная валентность d-электронов ($z_d = z - z_s$, где z – общее количество валентных электронов на атом); r_d – параметр, имеющий физический смысл радиуса d-состояния (является характеристикой свободного атома); v – координационное число; K_b и K_{cg} – не зависящие от сорта атома безразмерные коэффициенты, которые в работе [22] для орбитального квантового числа l = 2 было предложено рассчитывать по следующим формулам:

- ...

$$\begin{split} K_{b} &= \left[\frac{1}{5} \left(\left(1 - \frac{4p}{5} \right) y_{0}^{2} + \left(2 - \frac{6p}{5} \right) (y_{2}^{2} + y_{1}^{2}) + \right. \\ &+ \frac{4p}{5} y_{0}(y_{1} + y_{2}) + \frac{8p}{5} y_{1}y_{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \end{split} \tag{11} \\ K_{cg} &= -\frac{2}{5} \left[\left(1 - \frac{4p}{5} \right) y_{0}x_{0} + \left(2 - \frac{6p}{5} \right) (y_{1}x_{1} + \right. \\ &+ y_{2}x_{2}) + \frac{2p}{5} (y_{0}(x_{1} + x_{2}) + x_{0}(y_{1} + y_{2})) + \\ &+ \frac{4p}{5} (y_{1}x_{2} + y_{2}x_{1}) \right], \end{split}$$

где p — вероятность реализации в металле всех 25 возможных *d*-*d*-перекрытий между двумя атомами; (1 - p) – вероятность реализации только 5 диагональных d-d-перекрытий (при p = 0 модифицированная модель WH [22] сводится к традиционной модели WH [17]); $m = (-2, -1, 0, 1, 2); y_m = y_{|m|}$ и $x_m = x_{|m|}$ следующие:

$$y_m = -\frac{(-1)^{|m|} 180}{\pi (2+|m|)! (2-|m|)!},$$
(13)

$$x_m = -\frac{1}{8} \left(1 + \frac{4m^2 - 1}{9} \right) y_m.$$
(14)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖЛЕНИЕ

При различных значениях р рассчитаны эффективные парные потенциалы Виллса-Харрисона жидких Си и Ад при температурах, для которых в работе [26] приводятся экспериментальные значения среднего атомного объема (1423 и 1273 К соответственно). Значения координационных чисел взяты из эксперимента [26] и для обоих металлов равны 11.3. Значения параметра r_d взяты из работы [19], а параметров BS – из [27], где для каждого из металлов они определялись путем подгонки расчетного структурного фактора к экспериментальному [26]. Вся входная необходимая для расчетов информация приведена в табл. 1.

Из рис. 1, 2 видно, что увеличение р от 0 до 0.5 приводит к увеличению глубины первого минимума парного потенциала и к смещению его координаты в сторону меньших значений межатомного расстояния. При дальнейшем увеличении р (от 0.5 до 1) обе тенденции меняются на обрат-



Рис. 1. Эффективные парные потенциалы $\phi_{WH}(r)$ жидкой меди при T = 1423 К (сплошная линия – p = 0, пунктирная – p = 0.5, штрихпунктирная – p = 1).



Рис. 2. Эффективные парные потенциалы $\phi_{WH}(r)$ жидкого серебра при T = 1273 К (сплошная линия – p = 0, пунктирная – p = 0.5, штрихпунктирная – p = 1).

ные. При этом для Cu наиболее значительные изменения наблюдаются в интервале p от 0.5 до 1 (рис. 1), адля Ag – в интервале p от 0 до 0.5 (рис. 2).

Поведение первого максимума парного потенциала одинаково для обоих металлов: его высота не меняется при изменении p от 0 до 0.5 и увеличивается при изменении p от 0.5 до 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что учет недиагональных по магнитному квантовому числу *d*-*d*-электронных перекрытий между соседними атомами приводит к изменениям в эффективном парном взаимодействии Виллса-Харрисона в жидких благородных металлах. Из этого факта следует, что вышеназванный учет должен повлиять на расчет термодинамических свойств рассматриваемых металлов, поскольку даже небольшие поправки к эффективному парному взаимодействию способны привести к более точному согласованию рассчитываемых термодинамических свойств с экспериментальными данными.

Корреляция изменений в парном взаимодействии с количественными результатами для термодинамических свойств планируется быть рассмотренной в последующих работах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moriarty J.A., Benedict L.X., Glosli J.N., Hood R. Q., Orlikowski D.A., Patel M.V., Söderlind P., Streitz F.H., Tang M., Yang L.H. Robust Quantum- Based Interatomic Potentials for Multiscale Modeling in Transition Metals // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 563–573. https://doi.org/10.1557/JMR.2006.0070
- Mitrokhin Yu. Comparison of Simulations of Liquid Metals by Classical and Ab Initio Molecular Dynamics // Comput. Mater. Sci. 2006. V. 36. P. 189–193. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.07.002
- Son L.D., Ryltcev R.E., Sidorov V.E., Sordelet D. Structural Transformations in Liquid Metallic Glassformers // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 582. P. 449–451. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.342
- Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic Properties of Liquid Sc–Al Aloys: Model Calculations and Experimental Data // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 98. 032017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/3/032017
- 5. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Система медь-скандий:
- термодинамические свойства интерметаллидов и жидких сплавов // Расплавы. 2009. № 6. С. 11–18.
- 6. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Энтальпии смешения редкоземельных металлов с алюминием: модельные расчеты // Расплавы. 2010. № 1. С. 44–50.
- Yao W., Wang N., Lee J. Influence of Rear Earth Yb on the Specific Heat of Liquid Fe–Co–Yb Alloy // Adv. Mater. Res. 2013. V. 690–693. P. 1840–1845. doi 10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1840
- 8. *Koirala R.P., Kumar J., Singh B.P., Adhikari D.* Bulk and Surface Properties of Co–Fe and Fe–Pd Liquid Alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 394–395. P. 9–15. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.00
- Дубинин Н.Э., Ватолин Н.А., Филиппов В.В. Использование термодинамической теории возмущений для изучения металлических расплавов // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 987–1002.
- Povodator A.M., Tsepelev V.S. Generalized Characterization of Metallic Liquid Alloys' Properties // Proc. of 2-nd Int. Conf. on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Applications (Paris, 09.08–10.08, 2015). Destech. Publicat. Inc. 2015. P. 464–467.
- Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. Cooling Rate Dependence of Simulated Cu64.5Zr35.5 Metallic Glass Structure // J. Chem.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 1 2020

Phys. 2016. V. 145. 034506. https://doi.org/10.1063/1.4958631

- Liu Y., Wang J., Qin J., Schumacher G. Influence of Ag Substitution on the Local Structure and Glass-Forming Ability of Al₈₆Ni_(8-x)Y₆Ag_x (x = 0,1,2) Liquids // Phys. Chem. Liq. 2016. V. 54. P. 98–109. https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1084880
- Regnaut C., Amokrane S. Liquid Metals: Early Contributions and Some Recent Developments // Condens. Matter Phys. 2017. V. 20. 33702. https://doi.org/10.5488/CMP.20.33702
- 14. Klumov B.A., Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Polytetrahedral Structure and Glass-Forming Ability of Simulated Ni–Zr Alloys // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. 134501. https://doi.org/10.1063/1.5041325
- Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. Nucleation Instability in Supercooled Cu–Zr–Al Glass-Forming Liquids // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. 164502. https://doi.org/10.1063/1.5054631
- Son L., Vasin M., Sidorov V., Rusakov G. Longe-Time Relaxation in Liquid Eutectics // J. Alloys Comp. 2019. V. 785. P. 1279–1283. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.240
- Wills J.M., Harrison W.A. Interionic Interactions in Transition Metals // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 4363–4373. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.4363
- Ziman J.M. A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals. I: The Monovalent Metals // Philos. Mag. 1961. V. 6. P. 1013–1034.
- Harrison W.A., Froyen S. Uniersal Linear-Combinationof-Atomic-Orbitals Parameters for d-State Solids // Phys.

Rev. B. 1980. V. 21. P. 3214–3221. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.3214

- Harrison W.A. Transition-Metal Pseudopotentials // Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 1036–1053. https://doi.org/10.1103/PhysRev.181.1036
- Andersen O.K. Linear Methods in Band Theory // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 3060–3083. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060
- Dubinin N.E. Account of Non-Diagonal Coupling between d Electrons at Describing the Transition-Metal Pair Potentials // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 338. 012004. https://doi.org/10.1088/1742-6596/338/1/012004
- Dubinin N.E., Son L.D., Vatolin N.A. The Wills-Harrison Approach to the Thermodynamics of Binary Liquid Transition-Metal Alloys // J. Phys. F: Condens. Matter. 2008. V. 20. 114111. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114111
- 24. *Bretonnet J.L., Silbert M.* Interionic Interactions in Transition Metals. Application to Vanadium // Phys. Chem. Liq. 1992. V. 24. P. 169–176. https://doi.org/10.1080/00319109208027266
- 25. Vashishta P., Singwi K. Electron Correlation at Metallic Densities // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 875–887.
- 26. *Waseda Y*. The Structure of Non-Crystalline Materials. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.
- Gosh R.C., Amin M.R., Ziauddin Ahmed A.Z., Syed I.M., Bhuiyan G.M. Calculation of Surface Entropy of Liquid Transition and Noble Metals // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 5527–5532. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.118