

УДК 538.915, 544.112, 544.182.22

## ВЛИЯНИЕ УЧЕТА НЕДИАГОНАЛЬНЫХ $d$ - $d$ -ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕКРЫТИЙ НА ЭФФЕКТИВНОЕ ПАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЭКВИАТОМНОМ РАСПЛАВЕ Cu–Ag

© 2019 г. Н. Э. Дубинин<sup>a, b, \*</sup><sup>a</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: ned67@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2018

После доработки 18.08.2018

Принята к публикации 11.09.2018

В рамках модели Виллса–Харрисона изучено влияние учета недиагональных по магнитному квантовому числу  $d$ -электронных перекрытий между двумя соседними атомами на эффективное парное взаимодействие в экваторном расплаве Cu–Ag вблизи температуры плавления. Найдено, что увеличение доли недиагональных перекрытий приводит к увеличению глубины первого минимума и к смещению его координаты в сторону меньших значений межатомного расстояния для всех трех парциальных парных потенциалов.

**Ключевые слова:** расплавы переходных металлов, модель Виллса–Харрисона, модельный псевдопотенциал Бретоннета–Силберта,  $d$ - $d$ -электронные перекрытия, эффективное парное взаимодействие.

DOI: 10.1134/S0235010619040030

Различные теоретические методы изучения расплавов переходных металлов активно развиваются в настоящее время [1–12]. Среди них, метод Виллса–Харрисона (WH) [13], основанный на совместном использовании модели Харрисона–Фройена [14] для  $d$ -электронных состояний и приближения почти свободных электронов [15] для  $s$ -электронных состояний, является одним из наиболее успешных.

В работе [16] 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 эффективного парного взаимодействия в чистых жидких Fe, Co и Ni [16] и в экваторных расплавах Co–Ni [17] и Fe–Co [18]. В настоящей работе аналогичный анализ проведен для экваторного расплава Cu–Ag.

Эффективный парциальный парный потенциал Виллса–Харрисона бинарной системы,  $\varphi_{ijWH}(r)$ , записывается следующим образом [13]:

$$\varphi_{ijWH}(r) = \varphi_{sij}(r) + \varphi_{dij}(r), \quad (1)$$

где  $\varphi_{sij}(r)$  и  $\varphi_{dij}(r)$  – вклады, обусловленные  $s$ - и  $d$ -электронными состояниями, соответственно;  $i, j = 1, 2$ .

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

$$\varphi_{sij}(r) = \frac{z_{si}z_{sj}}{r} + \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^{\infty} F_{ij}(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq, \quad (2)$$

где  $z_{si}$  – эффективная валентность  $s$  электронов в чистом металле  $i$ -го сорта;  $\Omega$  – средний атомный объем сплава;  $F_{ij}(q)$  – парциальная характеристическая функция:

$$F_{ij}(q) = -\frac{\Omega q^2 \omega_i(q) \omega_j(q)}{8\pi[(\epsilon_H(q) - 1)^{-1} + 1 - f(q)]}. \quad (3)$$

Здесь  $\epsilon_H(q)$  – диэлектрическая проницаемость Хартри;  $f(q)$  – обменно-корреляционная поправка к  $\epsilon_H(q)$ , которая в данной работе рассчитывается в приближении Вашишты–Сингви [19];  $\omega_i(q)$  – форм-фактор псевдопотенциала незранированного иона  $i$ -го сорта,  $\omega_i(r)$ :

$$\omega_i(q) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^{\infty} \omega_i(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (4)$$

В настоящей работе, как было предложено в [20], используется локальный модельный псевдопотенциал Бретоннета–Силберта (BS) [21], обобщенный на бинарные расплавы [22]:

$$\omega_{iBS}(r) = \begin{cases} \sum_{n=1}^2 B_{ni} \exp\left(\frac{r}{na_i}\right), & r \leq R_{Ci} \\ -z_{si}/r, & r \geq R_{Ci} \end{cases}, \quad (5)$$

$$\omega_{iBS}(q) = 4\pi\rho a_i^3 \left[ \frac{B_{1i} J_{1i}(q)}{(1+a_i^2 q^2)^2} + \frac{8B_{2i} J_{2i}(q)}{(1+4a_i^2 q^2)^2} \right] - (4\pi\rho z_{si}/q^2) \cos(qR_{Ci}), \quad (6)$$

где

$$B_{1i} = (z_{si}/R_{Ci})[1 - 2a_i/R_{Ci}] \exp(R_{Ci}/a_i), \quad (7)$$

$$B_{2i} = (2z_{si}/R_{Ci})[a_i/R_{Ci} - 1] \exp(0.5R_{Ci}/a_i), \quad (8)$$

$$J_{1i}(q) = 2 - \exp\left(-\frac{R_{Ci}}{a_i}\right) \left\{ \left[ R_{Ci} \frac{1+a_i^2 q^2}{a_i} + 1 - a_i^2 q^2 \right] \frac{\sin(qR_{Ci})}{a_i q} + \left[ 2 + \frac{R_{Ci}(1+a_i^2 q^2)}{a_i} \right] \cos(qR_{Ci}) \right\}, \quad (9)$$

$$J_{2i}(q) = 2 - \exp\left(-\frac{R_{Ci}}{2a_i}\right) \left\{ \left[ R_{Ci} \frac{1+4a_i^2 q^2}{2a_i} + 1 - 4a_i^2 q^2 \right] \frac{\sin(qR_{Ci})}{2a_i q} + \left[ 2 + \frac{R_{Ci}(1+4a_i^2 q^2)}{2a_i} \right] \cos(qR_{Ci}) \right\}, \quad (10)$$

$a_i$  и  $R_{Ci}$  – параметры потенциала BS в чистом металле  $i$ -го сорта.

Вклад  $\Phi_{dij}(r)$  в парциальное парное взаимодействие определяется как сумма двух членов:

$$\Phi_{dij}(r) = \Phi_{bij}(r) + \Phi_{cij}(r), \quad (11)$$

Таблица 1

Значения параметров, используемые для расчета

	$r_{di}$ , а. е. [24]	$R_{Ci}$ , а. е. [25]	$a_i$ , а. е. [25]	$z_{si}$ [25]	$z_{di}$
Cu	1.267	0.81	0.142	1.4	9.6
Ag	1.682	1.04	0.195	1.4	9.6

где  $\varphi_{bij}(r)$  – вклад, обусловленный наличием в металле  $d$  зоны (band);  $\varphi_{cij}(r)$  – вклад, возникающий из-за смещения центра (center)  $d$  зоны, вызванного неортогональностью  $d$  состояний в металле [13]:

$$\varphi_{bij}(r) = -z_d \left( \frac{10 - z_d}{10} \right) \left( \frac{12}{v_{ij}} \right)^{1/2} \frac{(r_{di} r_{dj})^{3/2}}{r^5} K_b, \quad (12)$$

$$\varphi_{cij}(r) = z_d \frac{(r_{di} r_{dj})^3}{r^8} K_c. \quad (13)$$

Здесь  $z_d = c_1 z_{d1} + c_2 z_{d2}$ ;  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в сплаве;  $z_{di} = z_i - z_{si}$ ;  $z_i$  – общее количество валентных электронов на атом  $i$ -го сорта;  $r_{di}$  – радиус  $d$  состояния свободного атома  $i$ -го сорта;  $v_{ij}$  – парциальное координационное число;  $K_b$  и  $K_c$  – зависящие от орбитального квантового числа,  $l$ , безразмерные коэффициенты, которые при  $l = 2$  предложено рассчитывать по следующим формулам [16]:

$$K_b = \left[ \frac{1}{5} \left( \left( 1 - \frac{4p}{5} \right) y_0^2 + \left( 2 - \frac{6p}{5} \right) (y_2^2 + y_1^2) + \frac{4p}{5} y_0 (y_1 + y_2) + \frac{8p}{5} y_1 y_2 \right) \right]^{1/2}, \quad (14)$$

$$K_c = -\frac{2}{5} \left[ \left( 1 - \frac{4p}{5} \right) y_0 x_0 + \left( 2 - \frac{6p}{5} \right) (y_1 x_1 + y_2 x_2) + \frac{2p}{5} (y_0 (x_1 + x_2) + x_0 (y_1 + y_2)) + \frac{4p}{5} (y_1 x_2 + y_2 x_1) \right], \quad (15)$$

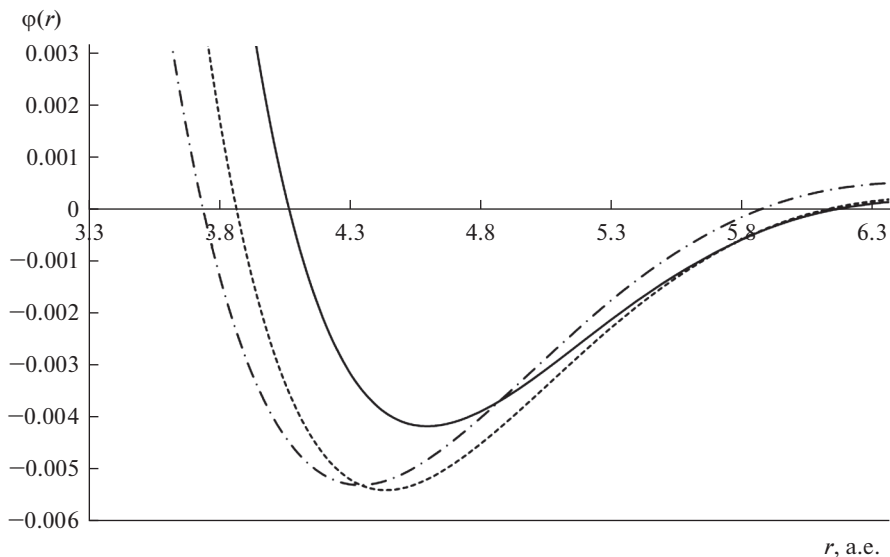
где  $p$  – вероятность реализации в металле всех 25-ти возможных  $d-d$  перекрытий между двумя атомами;  $(1-p)$  – вероятность реализации только 5-ти диагональных  $d-d$  перекрытий;  $y_m = y_{|m|}$  и  $x_m = x_{|m|}$  следующие:

$$y_m = -\frac{(-1)^{|m|} 180}{\pi(2 + |m|)!(2 - |m|)!}, \quad (16)$$

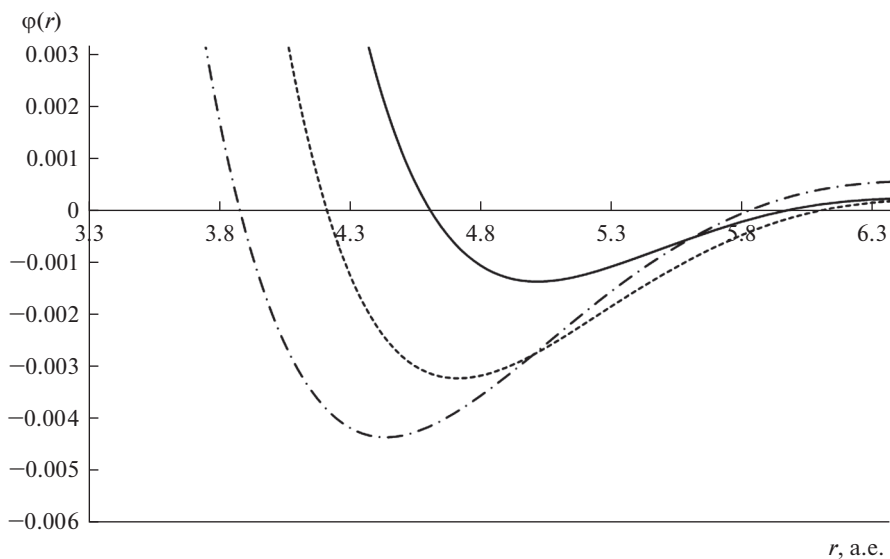
$$x_m = -\frac{1}{8} \left( 1 + \frac{4m^2 - 1}{9} \right) y_m, \quad (17)$$

$m = -2; -1; 0; 1; 2$ .

При  $T = 1475$  К для различных значений  $p$  рассчитаны эффективные парциальные парные потенциалы Виллса–Харрисона эквивалентного расплава Cu–Ag, значение среднего атомного объема которого (114.6 а. е.) взято из эксперимента [23]. Следуя работе [24], где значения координационных чисел для обоих составляющих расплавов металлов в чистом виде считаются равными 12, такое же значение используется в настоящей работе для парциальных координационных чисел. Значения параметра  $r_{di}$  взяты из работы [24], а параметров  $z_{si}$ ,  $a_i$  и  $R_{Ci}$  – из [25] (табл. 1).

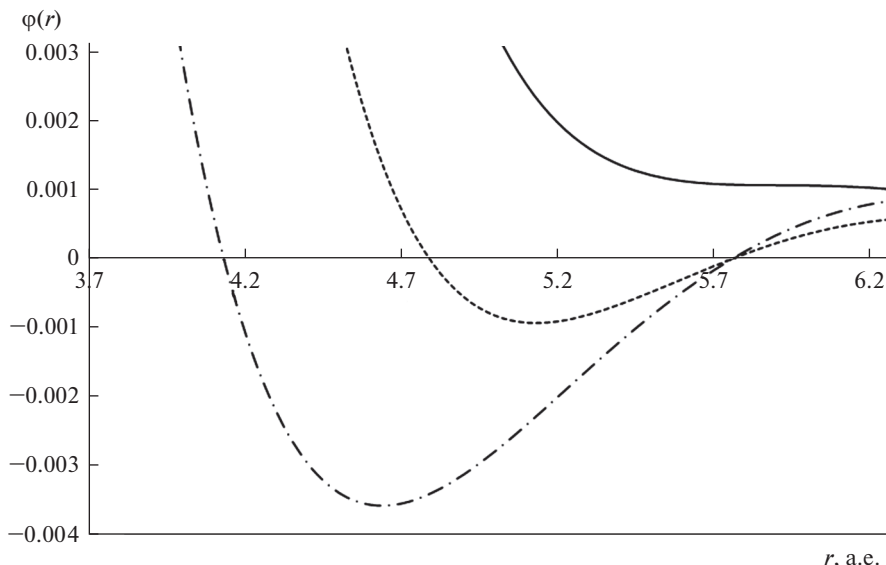


**Рис. 1.** Эффективные парциальные парные WH потенциалы  $\varphi_{\text{Cu-Cu}}(r)$  (а. е.) в эквимолярном расплаве Cu–Ag при  $T = 1475$  К (сплошная линия:  $p = 0$ ; пунктирная:  $p = 0.5$ ; штрих-пунктирная:  $p = 1$ ).



**Рис. 2.** Эффективные парциальные парные потенциалы  $\varphi_{12\text{WH}}(r)$  (а. е.) в эквимолярном расплаве Cu–Ag при  $T = 1475$  К (сплошная линия:  $p = 0$ ; пунктирная:  $p = 0.5$ ; штрих-пунктирная:  $p = 1$ ).

Из рис. 1–3 видно, что для всех трех парциальных парных потенциалов увеличение  $p$  от 0 до 1 приводит к увеличению глубины первого минимума и к смещению его координаты в сторону меньших  $r$ . Данная закономерность в наибольшей степени проявляется для взаимодействия Ag–Ag (рис. 3) и в наименьшей — для взаимодействия



**Рис. 3.** Эффективные парциальные парные WH потенциалы  $\varphi_{\text{Ag-Ag}}(r)$  (а. е.) в экваторном расплаве Cu–Ag при  $T = 1475$  К (сплошная линия:  $p = 0$ ; пунктирная:  $p = 0.5$ ; штрих-пунктирная:  $p = 1$ ).

Cu–Cu, где при изменении  $p$  от 0.5 до 1 даже нарушается тенденция увеличения глубины первого минимума (рис. 1).

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Son L.D., Ryltcev R.E., Sidorov V.E., Sordelet D. Structural transformations in liquid metallic glassformers // *Mat. Sci. Eng. A*. 2007. **582**. P. 449–451.
2. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of liquid Sc–Al alloys: model calculations and experimental data // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. **98**. 032017.
3. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 8. P. 672–677.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080021>
4. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. № 2. P. 109–113.  
<https://doi.org/10.1134/S003602951102011X>
5. Qi Y., Wang L., Fang T. Demixing behavior in binary Cu–Co melt // *Phys. Chem. Liq.*, 2013. **51**. P. 687–694.
6. Dubinin N.E., Vatolin N.A., Filippov V.V. Thermodynamic perturbation theory in studies of metal melts // *Rus. Chem. Rev.* 2014. **83**. P. 987–1002.
7. Povodator A.M., Tsepelev V.S. Generalized characterization of metallic liquid alloys' properties // *Proc. of 2-nd International Conference on Simulation and Modeling: Methodologies, Technologies and Applications (Paris, 09. 08–10. 08. 2015)*, Destech. Publicat. Inc., 2015. P. 464–467.
8. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2016. **145**. 034506.  
<https://doi.org/10.1063/1.4958631>
9. Liu Y., Wang J., Qin J., Schumacher G. // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. P. 98–109.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1084880>

10. Son L. D., Sidorov V. E., Katkov N. Statistics and thermodynamics of Fe–Cu alloys at high temperatures // EPJ Web of Conferences. 2017. **151**. UNSP 05003.
11. Klumov B. A., Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M. // J. Chem. Phys. 2018. **149**. 134501.  
<https://doi.org/10.1063/1.5041325>
12. Ryltsev R. E., Klumov B. A., Chtchelkatchev N. M., Shunyaev K. Yu. // J. Chem. Phys. 2018. **149**. 164502.  
<https://doi.org/10.1063/1.5054631>
13. Wills J. M., Harrison W. A. Interionic interactions in transition metals // Phys. Rev. B. 1983. **28**. P. 4363–4373.
14. Harrison W. A., Froyen S. Universal linear-combination-of-atomic-orbitals parameters for  $d$ -state solids // Phys. Rev. B. 1980. **21**. P. 3214–3221.
15. Ziman J. M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: the monovalent metals // Phil. Mag. 1961. **6**. P. 1013–1034.
16. Dubinin N. E. Account of non-diagonal coupling between  $d$  electrons at describing the transition-metal pair potentials // J. Phys.: Conf. Series. 2012. **338**. 012004.
17. Dubinin N. E. // Russian Metallurgy (Metally). 2013. № 2. P. 157–160.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029513020158>
18. Dubinin N. E., Vatolin N. A. // Doklady Physics. 2016. **61**. P. 527–530.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335816110033>
19. Vashishta P., Singwi K. Electron correlation at metallic densities // Phys. Rev. B. 1972. **6**. P. 875–887.
20. Dubinin N. E., Son L. D., Vatolin N. A. The Wills–Harrison approach to the thermodynamics of binary liquid transition-metal alloys // J. Phys. Condens. Matter. 2008. **20**. 114111.
21. Bretonnet J. L., Silbert M. Interionic interactions in transition metals. Application to vanadium // Phys. Chem. Liq. 1992. **24**. P. 169–176.
22. Dubinin N. E., Son L. D., Vatolin N. A. Thermodynamic properties of liquid binary transition-metal alloys in the Bretonnet–Silbert model // Defect Diffus. Forum. 2007. **263**. P. 105–110.
23. Fima P., Sobczak N. Thermophysical properties of Ag and Ag–Cu liquid alloys at 1098 to 1573 K // Int. J. Thermophys. 2010. **31**. P. 1165–1174.
24. Bretonnet J. L., Derouiche A. Variational thermodynamic calculations for liquid transition metals // Phys. Rev. B. 1991. **43**. P. 8924–8929.
25. Gosh R. C., Amin M. R., Ziauddin Ahmed A. Z., Syed I. M., Bhuiyan G. M. // Appl. Surf. Science. 2012. **258**. P. 5527–5532.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.118>

### **Influence of Accounting of Non-Diagonal $d$ - $d$ -Electron Couplings on the Effective Pair Interaction in the Equiatomic Cu–Ag Alloy**

*N. E. Dubinin<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the first President B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

Within the framework of the Wills–Harrison model, the effect of taking into account  $d$ -electron overlaps between two neighboring atoms off-diagonal in terms of the magnetic quantum number on the effective pair interaction in an equiatomic Cu–Ag melt near the melting point has been studied. It was found that an increase in the share of off-diagonal overlaps leads to an increase in the depth of the first minimum and to a shift of its coordinate towards smaller values of the interatomic distance for all three partial pair potentials.

*Keywords:* transition-metal melts, Wills–Harrison model, model Bretonnet–Silbert pseudopotential,  $d$ - $d$  electron overlap, effective pair interaction

## REFERENCES

1. Son L.D., Ryltcev R.E., Sidorov V.E., Sordelet D. Structural transformations in liquid metallic glassformers // *Mat. Sci. Eng. A*. 2007. **582**. P. 449–451.
2. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of liquid Sc–Al alloys: model calculations and experimental data // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. **98**. 032017.
3. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 8. P. 672–677.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080021>
4. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. № 2. P. 109–113.  
<https://doi.org/10.1134/S003602951102011X>
5. Qi Y., Wang L., Fang T. Demixing behavior in binary Cu–Co melt // *Phys. Chem. Liq.*, 2013. **51**. P. 687–694.
6. Dubinin N.E., Vatolin N.A., Filippov V.V. Thermodynamic perturbation theory in studies of metal melts // *Rus. Chem. Rev.* 2014. **83**. P. 987–1002.
7. Povodator A.M., Tsepelev V.S. Generalized characterization of metallic liquid alloys' properties // *Proc. of 2-nd International Conference on Simulation and Modeling: Methodologies, Technologies and Applications (Paris, 09. 08–10. 08. 2015)*, Destech. Publicat. Inc., 2015. P. 464–467.
8. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2016. **145**. 034506.  
<https://doi.org/10.1063/1.4958631>
9. Liu Y., Wang J., Qin J., Schumacher G. // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. P. 98–109.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1084880>
10. Son L.D., Sidorov V.E., Katkov N. Statistics and thermodynamics of Fe–Cu alloys at high temperatures // *EPJ Web of Conferences*. 2017. **151**. UNSP 05003.
11. Klumov B.A., Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. // *J. Chem. Phys.* 2018. **149**. 134501.  
<https://doi.org/10.1063/1.5041325>
12. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2018. **149**. 164502.  
<https://doi.org/10.1063/1.5054631>
13. Wills J.M., Harrison W.A. Interionic interactions in transition metals // *Phys. Rev. B*. 1983. **28**. P. 4363–4373.
14. Harrison W.A., Froyen S. Universal linear-combination-of-atomic-orbitals parameters for *d*-state solids // *Phys. Rev. B*. 1980. **21**. P. 3214–3221.
15. Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: the monovalent metals // *Phil. Mag.* 1961. **6**. P. 1013–1034.
16. Dubinin N.E. Account of non-diagonal coupling between *d* electrons at describing the transition-metal pair potentials // *J. Phys.: Conf. Series*. 2012. **338**. 012004.
17. Dubinin N.E. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. № 2. P. 157–160.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029513020158>
18. Dubinin N.E., Vatolin N.A. // *Doklady Physics*. 2016. **61**. P. 527–530.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335816110033>
19. Vashishta P., Singwi K. Electron correlation at metallic densities // *Phys. Rev. B*. 1972. **6**. P. 875–887.
20. Dubinin N.E., Son L.D., Vatolin N.A. The Wills–Harrison approach to the thermodynamics of binary liquid transition-metal alloys // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. **20**. 114111.
21. Bretonnet J.L., Silbert M. Interionic interactions in transition metals. Application to vanadium // *Phys. Chem. Liq.* 1992. **24**. P. 169–176.
22. Dubinin N.E., Son L.D., Vatolin N.A. Thermodynamic properties of liquid binary transition-metal alloys in the Bretonnet–Silbert model // *Defect Diffus. Forum*. 2007. **263**. P. 105–110.
23. Fima P., Sobczak N. Thermophysical properties of Ag and Ag–Cu liquid alloys at 1098 K to 1573 K // *Int. J. Thermophys.* 2010. **31**. P. 1165–1174.
24. Bretonnet J.L., Derouiche A. Variational thermodynamic calculations for liquid transition metals // *Phys. Rev. B*. 1991. **43**. P. 8924–8929.
25. Gosh R.C., Amin M.R., Ziauddin Ahmed A.Z., Syed I.M., Bhuiyan G.M. // *Appl. Surf. Science*. 2012. **258**. P. 5527–5532.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.118>