

## **Устойчивость кристаллов, образованных атомами с тонкими сферическими электронными оболочками.**

М.А. Баранов, И.В. Дятлова, Р.Ю. Ракигин

*Аннотация.* С учетом действия только электростатических сил построен вид межатомного потенциала, описывающего взаимодействия атомов различного сорта, электронные оболочки которых представлены в виде тонких заряженных сфер. Вследствие последнего обстоятельства межатомный потенциал и зависимость внутренней энергии кристалла от параметра решетки –  $U(a)$  – имели вид кусочно-гладких функций. Кривизна каждого из участков зависимости  $U(a)$  – отрицательна, однако в целом указанная зависимость имеет вид классической функции с минимумом и неограниченным возрастанием при  $a \rightarrow 0$ .

Определены параметры электронных распределений в атомах. Путем параболической аппроксимации  $U(a)$  удалось оценить параметры решеток, энергии связи и модули всестороннего сжатия ряда бинарных сплавов со сверхструктурами  $B2$ ,  $D0_3$ ,  $L1_2$ .

### Введение.

В настоящее время в физике конденсированного состояния, и, в особенности в материаловедении, все более возрастает доля работ, связанных с компьютерным моделированием состояния кристаллов. Это объясняется тем, что от состояния кристаллической решетки – ее химического состава, типа наличия, распределения и взаимодействия дефектов во многом зависят физико-механические свойства материалов.

Интерес к методам компьютерного моделирования кристаллов объясняется тем, что с его помощью удается «рассмотреть» явление без влияния побочных факторов, что, в свою очередь, способствует осмыслению, пониманию рассмотренного явления и порой позволяет избежать неоправданных, дорогостоящих экспериментов. Моделирование конденсированного состояния вещества может выполняться, как в континуальном приближении, когда не учитывается дискретность строения вещества, на мезоуровне, когда, например, коллективному движению атомов сопоставляется движение частиц (дислокаций, фононов) и на атомном уровне, когда моделируется состояние или движение комплексов, структур кристаллов, образованных непосредственно атомами. В последнем случае необходимо знание законов, по которым осуществляется взаимодействие атомов. Установление этих законов представляется актуальной задачей.

Наиболее успешным для решения задач моделирования состояния вещества оказалось применение так называемых модельных потенциалов – таких, которые аппроксимируются сферически-симметричными функциями, в наибольшей степени отражающими характер межатомного взаимодействия – Морзе, Леннарада-Джонса, Борна-Майера, Джонсона и др. [1,2]. Как

правило, для изучения той или иной атомной структуры применяются специально построенные наборы межатомных потенциалов. Практика моделирования показывает, что набор модельных эмпирических потенциалов, хорошо описывающий свойства какого-либо кристалла, зачастую оказывается неприемлемым для описания кристалла, состоящего из тех же элементов, но имеющего другую структуру. Примером являются сплавы FeAl (B2) и Fe<sub>3</sub>Al (D0<sub>3</sub>), NiAl (B2) и Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>).

Построение модельных потенциалов в однокомпонентных кристаллах представляется сравнительно простой задачей. Для двухкомпонентного кристалла аналогичная задача решается при наличии необходимых экспериментальных данных или ценой введения упрощающих предположений. Кроме того, применение экспериментальных данных предполагает существование того или иного бинарного соединения и, следовательно, исключает возможность предсказания стабильности неизвестных соединений.

Для описания трехкомпонентных сплавов необходимо построение набора уже из шести межатомных потенциалов. Построение модельных потенциалов для многокомпонентных сплавов представляется практически неразрешимой задачей. Между тем, очевидно, что межатомный потенциал должен определяться как конфигурацией оболочек атомов, так и их взаиморасположением. В этой связи более правомерным представляется применение модельной функции для описания плотности электронного распределения в атоме, а не для аппроксимации межатомного потенциала.

В последние несколько лет получил развитие приближенный «метод погруженного атома», который позволяет определять энергетические характеристики дефектов кристаллов на основе свойств чистых металлов [3]. Суть метода состоит в том, что во внутренней энергии металла или сплава, кроме парных взаимодействий атомов учитываются поправки, описывающие взаимодействие атомов с электронным газом. Таким образом, отличие метода погруженного атома от метода построения модельных потенциалов оказывается незначительным.

В 60-е – 80-е гг. XX века бурное развитие получил метод псевдопотенциала, предложенный У. Харрисоном и развитый В. Хейне, А. Л. Красно и др. [4-6], который, по замыслу авторов, позволял бы без привлечения феноменологических параметров описать состояние кристаллической решетки металлов и сплавов. Однако межатомный потенциал, полученный данным методом представляется в виде сильно осциллирующей функции и с его помощью не удавалось получить экспериментально наблюдаемые значения геометрических, энергетических и упругих характеристик сплавов. Это потребовало введения феноменологических поправок в теорию что, в конечном счете, превращало псевдопотенциал в модельный.

Квантомеханические методы, основанные на первых принципах [7] позволяют найти значения величин, характеризующих идеальный кристалл в целом – найти значения модулей упругости, параметров решеток, рассчитать

фононный спектр и др., но описать локальные искажения решетки при этом не удастся. Кроме того, первопринципные методы чрезвычайно трудоемки, что фактически делает их неприменимыми для решения задач материаловедения.

В целом необходимо признать, что, несмотря на огромные накопленные знания о структуре и свойствах вещества, строении атома, пока не существует универсального метода описания межатомных взаимодействий.

В настоящей работе предлагается простая количественная модель межатомных связей, позволяющая дать описание упругих и пластических свойств кристаллов.

Согласно современным представлениям, взаимодействие атомов друг с другом осуществляется, в основном, посредством кулоновского взаимодействия их ядер и электронных оболочек [8]. Действительно, из четырех фундаментальных типов взаимодействия: внутриядерного, гравитационного, магнитного, электростатического – только последнее оказывается существенным во взаимодействии атомов. Влияние квантовых эффектов и, в частности, принципа Паули в наибольшей степени проявляется в областях с высокой электронной плотностью, например во внутренних оболочках атомов.

Поскольку внутренние оболочки атомов экранируют ядро, а взаимодействие между атомами в кристаллическом состоянии осуществляется, главным образом, за счет внешних оболочек, плотность которых во много раз меньше внутренних, то влияние квантовых эффектов в межатомном взаимодействии оказывается незначительным. Если предположить, что электронные конфигурации атомов уже известны, то потенциальная энергия их взаимодействия (межатомный потенциал) может быть найдена, как энергия кулоновского взаимодействия ядер и оболочек атомов. Конфигурацию внешних электронных оболочек атома вовсе не обязательно определять на основе первых принципов. Предполагая вид функции распределения электронной плотности в атоме известным, можно определить параметры этого распределения исходя из экспериментальных характеристик однокомпонентных кристаллов, например, металлов. Эти параметры могут быть найдены при решении обратной задачи электростатики и должны фигурировать в выражении для межатомного потенциала, если таковое удастся получить. Данное обстоятельство представляется принципиальным, так как при известном распределении электронной плотности в атоме появляется возможность в принципе решить проблему описания многокомпонентных соединений.

Варьируя вид этого распределения, можно подобрать его так, чтобы рассчитанные значения известных характеристик кристаллов оказались близкими к экспериментальным. Тогда можно считать, что вид электронного распределения в наибольшей степени соответствует тому, который имеет место быть в реальных атомах.

## 1. Построение вида межатомного потенциала.

Потенциал электростатического взаимодействия атомов всецело зависит от характера распределения электронной плотности в оболочках атомов. В настоящей модели электронная плотность атомов задавалась в виде плотности внутренних и внешних оболочек. Плотность внутренних оболочек представлялась настолько локализованной вблизи ядра, что их перекрытием с электронной плотностью соседних атомов можно пренебречь.

Заряд  $q_1$  внешних оболочек предполагался равномерно распределенным по поверхности тонкой сферы радиуса  $R_1$ , центрированной на ядре и компенсировался частью заряда ядра, не скомпенсированного зарядом внутренних оболочек.

Рассмотрим взаимодействие атомов 1 и 2 с параметрами распределений  $(R_1, q_1)$  и  $(R_2, q_2)$  соответственно. Пусть  $R$  расстояние между центрами атомов (рис. 1)

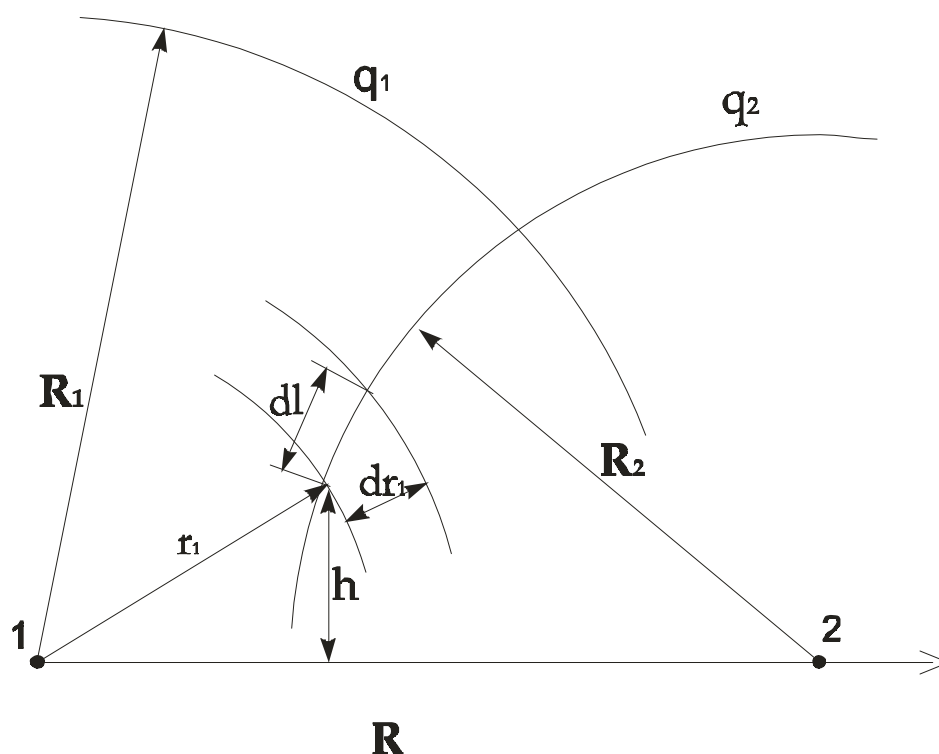


Рис 1. Схема перекрытия электронных оболочек атомов 1 и 2.

Поскольку, как уже отмечено выше, взаимодействие между атомами обусловлено только электростатическими силами, то потенциал межатомного взаимодействия представляется в виде:

$$\varphi(R) = \varphi_{c_1-c_2}(R) + \varphi_{c_1-n_2}(R) + \varphi_{n_1-c_2}(R) + \varphi_{n_1-n_2}(R) \quad (1)$$

где первое слагаемое соответствует взаимодействию электронных оболочек атомов 1 и 2 друг с другом, второе и третье – оболочек с ядрами, а последнее – взаимодействию ядер.

Каждое из слагаемых (1) находится, вообще говоря, путем интегрирования по объему плотности энергии кулоновского взаимодействия соответствующих электронных распределений.

Энергия взаимодействия ядер друг с другом находится наиболее просто:

$$\varphi(R)_{n_1-n_2} = k \frac{q_1 q_2}{R} \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от выбора единиц измерения. В физике микромира обычно принято заряд измерять в элементарных зарядах  $e$ , расстояние – в ангстремах, а энергию – в электронвольтах. При таком выборе  $k=14,4$  (эВ\*А)/ $e^2$ .

Обозначим через  $\Phi_1(r)$  потенциал, создаваемый внешними электронными оболочками атома 1 на расстоянии  $r$  от ядра, а через  $\Phi_2(r)$  – соответствующий потенциал, создаваемый электронными оболочками второго атома.

$$\Phi_1(r) = \begin{cases} k \frac{q_1}{R_1}, & \text{при } r < R_1 \\ k \frac{q_1}{r}, & \text{при } r \geq R_1 \end{cases} \quad (3)$$

Аналогичным образом запишется и  $\Phi_2(r)$ .

Энергии взаимодействия заряженных сфер с ядрами соседних атомов запишутся в виде:

$$\varphi_{c_1-n_2} = \Phi_1(R) \cdot q_2 = \begin{cases} -k \frac{q_1 q_2}{R_1}, & \text{при } R < R_1 \\ -k \frac{q_1 q_2}{R}, & \text{при } R \geq R_1 \end{cases} \quad (4)$$

$$\varphi_{c_2-n_1} = \Phi_2(R) \cdot q_1 = \begin{cases} -k \frac{q_1 q_2}{R_2}, & \text{при } R < R_2 \\ -k \frac{q_1 q_2}{R}, & \text{при } R \geq R_2 \end{cases} \quad (5)$$

Рассмотрим теперь взаимодействие оболочек атомов 1 и 2 друг с другом. Очевидно, что на больших межатомных расстояниях, когда электронные оболочки не перекрываются, взаимодействие оболочек друг с другом оказывается равным

$$\varphi_{c_1-c_2} = k \frac{q_1 q_2}{R} \quad (6)$$

что совпадает с энергией взаимодействия ядер (2). Необходимо теперь рассмотреть случай перекрытия электронных оболочек. Условие такого перекрытия может быть записано в виде неравенства  $R < R_1 + R_2$ .

Пусть  $\vec{r}_1$  – радиус-вектор, проведенный из центра ядра атома 1 в одну из точек электронной оболочки атома 2, вблизи которой находится заряд  $dq_2$ , то есть, в одну из точек сферы 2.

$$\varphi_{c_1-c_2} = \int_{\text{по сфере 2}} \Phi_1(r_1) dq_2 \quad (7)$$

Под зарядом  $dq_2$  в (7) следует понимать часть заряда оболочки второго атома, расположенного на тонком кольце радиуса  $h$  и шириной  $dl$  (рис. 1). Расстояние от любой точки этого кольца до ядер 1 и 2 остается неизменным. Легко видеть, что

$$dq_2 = \frac{q_2}{4\pi R_2^2} 2\pi h dl = k \frac{q_2}{2RR_2} r_1 dr_1 \quad (8)$$

Потенциал  $\Phi_{c1-c2}$  необходимо представить в виде двух интегралов, в первом из которых интегрирование выполняется по области сферы 2, расположенной внутри сферы с радиусом  $R_1$ , а во втором – по оставшейся части сферы 2:

$$\varphi_{c1-c2} = k \frac{q_1 q_2}{2RR_2} \int_{|R-R_2|}^{R_1} \frac{r_1}{R_1} dr_1 + \int_{R_1}^{R+R_2} k \frac{q_1 q_2}{2R_2 R} dr_1 \quad (9)$$

После выполнения соответствующего интегрирования получим:

$$\varphi_{c1-c2} = k \frac{q_1 q_2}{2} \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{R^2 + R_1^2 + R_2^2}{2RR_1 R_2} \right] \quad (10)$$

Пусть, для определенности, что  $R_1 > R_2$ . Тогда, после объединения (2), (4), (5) и (10) выражение (1) для межатомного потенциала запишется в виде кусочно-гладкой функции:

$$\varphi(R) = \begin{cases} k \frac{q_1 q_2}{2} \left[ \frac{3}{R} - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{R^2 + R_1^2 + R_2^2}{2RR_1 R_2} \right], & \text{при } R \leq R_2 \\ k \frac{q_1 q_2}{2} \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{R^2 + R_1^2 + R_2^2}{2RR_1 R_2} \right], & \text{при } R_2 < R \leq R_1 \\ k \frac{q_1 q_2}{2} \left[ -\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{R^2 + R_1^2 + R_2^2}{2RR_1 R_2} \right], & \text{при } R_1 < R \leq (R_1 + R_2) \\ 0, & \text{при } R > (R_1 + R_2) \end{cases} \quad (11)$$

В случае, если взаимодействующие атомы одинаковы т.е  $q_1 = q_2$  и  $R_1 = R_2$ , то выражение для межатомного потенциала упрощается:

$$\varphi(R) = \begin{cases} kq_1^2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{R_1} - \frac{R}{4R_1^2} \right], & \text{при } 0 < R \leq R_1 \\ kq_1^2 \left[ \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R} - \frac{R}{4R_1^2} \right], & \text{при } R_1 < R \leq 2R_1 \\ 0, & \text{при } R > 2R_1 \end{cases} \quad (12)$$

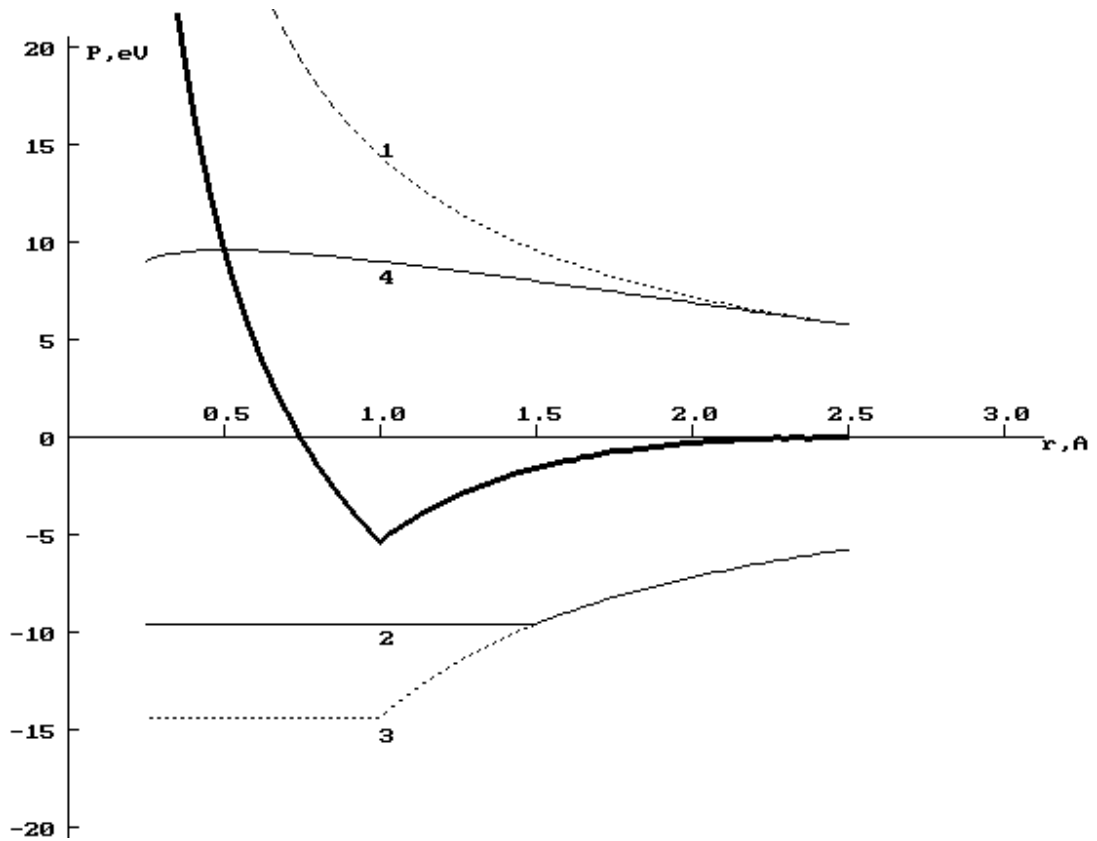


Рис.2. Вид межатомного потенциала (11) (жирная линия) и его составные части. ( $q_1=1$ ,  $R_1=1,5 \text{ \AA}$ ), ( $q_2=1$  и  $R_2=1,0 \text{ \AA}$ ).  
 1-  $\varphi_{n1-n2}$ , 2 -  $\varphi_{n2-c1}$ , 3 -  $\varphi_{n1-c2}$ , 4 -  $\varphi_{c1-c2}$ .

Как видно из графика, межатомный потенциал представляется в виде кусочно-гладкой функции с изломами в точках  $R=R_1$  и  $R=R_2$ .

## 2. Определение параметров $q_1$ и $R_1$

Внутренняя энергия однокомпонентного кристалла представляется в виде суммы энергий парных межатомных взаимодействий:

$$U(a) = \frac{1}{2} \sum_j \varphi(r_j) \quad (13)$$

где  $\varphi(r_j)$  представлялся в виде (12),  $a$  – параметр решетки.

Условия устойчивости кристаллической решетки при экспериментально наблюдаемом значении параметра решетки  $a_0$  и энергии сублимации  $E_s$  могут быть записаны в виде:

$$U(a_0) = -E_s \quad (14)$$

$$\frac{dU}{da_0} = 0 \quad (15)$$

$$\sum_j r_j \frac{d\varphi}{dr_j} = 0 \quad (16)$$

Пусть для определенности  $\frac{R_1}{a_0} = 1$ . Тогда рассчитанная с использованием (14) зависимость  $U(a)$  для элементов с ГЦК решеткой будет иметь вид представленный на рис. 3.

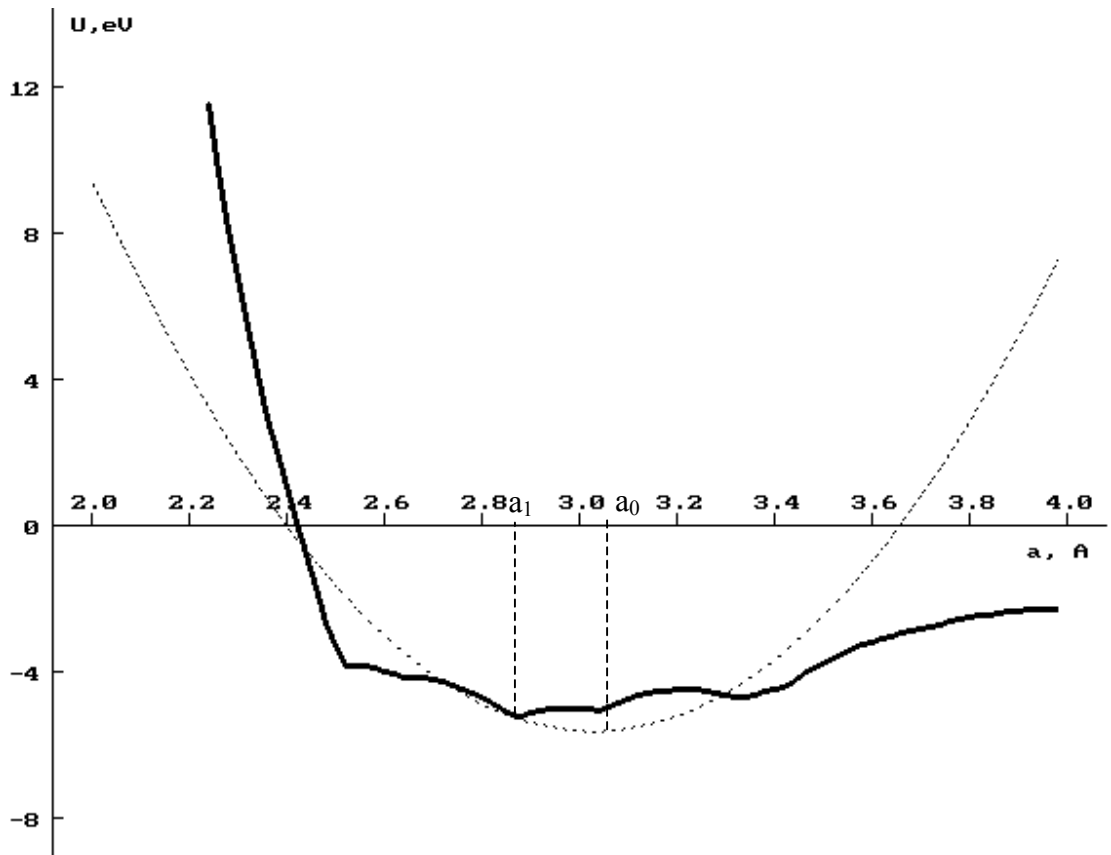


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии элемента с ОЦК решеткой от размера  $a$  элементарной ячейки и схема определения равновесного значения параметра решетки.

Как видно из графика, зависимость внутренней энергии от параметра решетки оказалась представленной кусочно-гладкой функцией. Наличие интервалов кусочной-гладкости, обусловлено попаданием при уменьшении параметра решетки все большего числа сфер в область действия потенциала ( $R < R_1 + R_2$ ).

Формально условие (15) может быть выполнено в нескольких точках (например в точках излома кривой). Однако значения параметра решетки  $a$  в этих точках не являются физически приемлемыми. Аналогичная зависимость  $U(a)$  получается и при другом выборе  $R_1$ . Ввиду отмеченных



обстоятельств становится очевидным, что производную  $\frac{dU}{da}$  необходимо находить численным образом, с применением конечно-разностных методов. При этом шаг дифференцирования  $\Delta a$  необходимо выбирать достаточно большим для того, чтобы охватить несколько кусочно-гладких интервалов (рис. 3).

Возьмем пробное значение параметра решетки  $a_1$  вблизи ожидаемого и зададимся достаточно большим интервалом  $\Delta a$ . Значения внутренней энергии в точках  $a_1 - \Delta a$ ,  $a_1$ ,  $a_1 + \Delta a$  обозначим, соответственно  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$ ; то есть  $U_1 = U(a_1 - \Delta a)$ ,  $U_2 = U(a_1)$ ,  $U_3 = U(a_1 + \Delta a)$ . Через полученные точки проведем параболу. Положение минимума этой параболы должно указать равновесное значение параметра решетки  $a_0$ . По кривизне построенной параболы можно определить и величину модуля всестороннего сжатия. А величина минимума энергии на параболе должна соответствовать величине энергии сублимации  $E_s$ . Варьируя последовательно величину  $R_1$  можно подобрать ее таким образом, чтобы значение параметра решетки, найденное по указанной выше схеме, соответствовало экспериментальному значению  $a_0$ .

Величина заряда оболочки подбирается из условия (14) с учетом глубины минимума параболы.

Как видно из описанной выше схемы значения  $R_1$  определяются только типом кристаллической решетки и значением  $a_0$ . Поэтому для элементов с одинаковым типом кристаллической решетки отношение  $\frac{R_1}{a_0}$  должно оставаться неизменным. Действительно, расчеты показывают, что для металлов с ГЦК решеткой  $\frac{R_1}{a_0}$  равно  $0,75007$ . Это означает, что межатомное взаимодействие будет не нулевым только для атомов, находящихся на расстоянии первых четырех координационных сфер. Причем атомы находящиеся на расстоянии первой координационной сферы ( $r_1 = 0,707a_0 < R_1$ ) отталкиваются друг от друга. А атомы, находящиеся в узлах второй – четвертой сфер, испытывают взаимное притяжение.

Несколько иная картина получается для кристаллов с ОЦК решеткой, где  $\frac{R_1}{a_0} = 1,00249$ . Потенциал в ОЦК решетке оказывается шестисферным.

Причем первые две сферы «работают на отталкивание», а третья-шестая - «на притяжение».

Абсолютное значение  $R_1$  и величина заряда, выраженная в элементарных зарядах, найденные по указанной выше схеме для большинства элементов с ГЦК и ОЦК решеткой, вместе с исходными экспериментальными значениями параметра решетки и энергии сублимации приведены в таблице 1.

Значения  $R_1$ ,  $q_1$  являющиеся решением этой системы были найдены для большинства ГЦК и ОЦК металлов и представлены в таблице 1.

Исходные экспериментальные данные и рассчитанные значения параметров  $R_l$  и  $q_l$  для некоторых элементов.

Элемент	Исходные экспериментальные данные [8-10]			Рассчитанные значения	
	Тип решетки	$a_0, \text{Å}$	$E_s, \text{эВ}$	$R_l, \text{Å}$	$q_l/e$
Li литий	ОЦК	3,509	1,650	3,5177	0,5014
Na натрий	ОЦК	4,291	1,130	4,3017	0,4589
K калий	ОЦК	5,247	0,941	5,2601	0,4630
Rb рубидий	ОЦК	5,700	0,858	5,7142	0,4608
Cs цезий	ОЦК	6,140	0,827	6,1523	0,4696
V ванадий	ОЦК	3,028	5,300	3,0355	0,8348
Cr хром	ОЦК	2,885	4,100	2,8922	0,7167
Fe железо	ОЦК	2,866	4,290	2,8731	0,7307
Nb ниобий	ОЦК	3,301	7,470	3,3092	1,5566
Mo молибден	ОЦК	3,147	6,810	3,1548	0,9647
Ba барий	ОЦК	5,025	1,860	5,0375	0,6371
W вольфрам	ОЦК	3,165	8,660	3,1729	1,0909
Eu европий	ОЦК	4,606	1,800	4,6175	0,6000
Ta тантал	ОЦК	3,805	8,089	3,8145	1,1561
Ra протактиний	ОЦК	3,925	5,460	3,9348	0,9647
Ne неон	ГЦК	4,430	0,020	3,3228	0,0544
Ar аргон	ГЦК	5,260	0,080	3,9454	0,1186
Kr криптон	ГЦК	5,720	0,116	4,2979	0,1491
Al алюминий	ГЦК	4,049	3,340	3,0370	0,6725
Ca кальций	ГЦК	5,582	1,825	4,1869	0,5836
Ni никель	ГЦК	3,524	4,435	2,6432	0,7229
Cu медь	ГЦК	3,615	3,500	2,7115	0,6504
Rh родий	ГЦК	3,803	5,752	2,8525	0,8552
Pd палладий	ГЦК	3,889	3,936	2,9170	0,7154
Ag серебро	ГЦК	4,086	2,960	3,0648	0,6359
Ir иридий	ГЦК	3,839	6,930	2,8795	0,9432
Pt платина	ГЦК	3,923	5,852	2,9425	0,8762
Au золото	ГЦК	4,079	3,780	3,0595	0,7180
Ce церий	ГЦК	5,161	4,770	3,8711	0,9073
Pr празеодим	ГЦК	5,160	3,900	3,8704	0,8203
Yb иттербий	ГЦК	5,486	1,600	4,1149	0,5418
Pb свинец	ГЦК	4,950	2,040	3,7128	0,2811
Th торий	ГЦК	5,084	5,926	3,8134	1,0037

Необходимо отметить, что значения  $R_l$  и  $q_l$ , приведенные в таблице 1 не являются единственными решениями, полученными по приведенному выше алгоритму. Например, альтернативным решением для  $Fe$  может быть  $R_l/a_o=2,07$ ,  $q_l=0,762$ . Однако при таком решении в (13) должны взаимодействовать атомы, находящиеся на расстоянии до 12-й координационной сферы, что представляется неправдоподобным.

### 3. Применение к металлам.

#### 3.1. Модуль всестороннего сжатия.

Модулем всестороннего сжатия, по определению [8], принято считать величину:

$$B = V_o \frac{d^2U}{dV_o^2} \quad (17)$$

где  $U$  – внутренняя энергия кристалла, приходящаяся на объем  $V_o$ .

Выбирая в качестве  $V_o$  атомный объем и представляя  $U$  в виде суммы парных взаимодействий (13) получим, с учетом (15) соотношение:

$$\frac{d^2U}{dV_o^2} = \frac{d}{dV_o} \left[ \frac{dU}{da_o} \left( \frac{da_o}{dV_o} \right) \right] = \frac{d}{da_o} \left[ \frac{dU}{da_o} \frac{da_o}{dV_o} \right] \frac{da_o}{dV_o} = \frac{d^2U}{da_o^2} \left( \frac{da_o}{dV_o} \right)^2 \quad (18)$$

Поскольку для произвольной кристаллической решетки атомный объем может быть представлен в виде  $V_o = \gamma a_o^3$ , где  $\gamma$  – коэффициент зависящий от типа решетки, то  $\frac{dV_o}{da_o} = 3\gamma a_o^2$ , а  $\frac{da_o}{dV_o} = \frac{1}{3\gamma a_o^2}$ . Объединяя последнее соотношение с (17) и (18) получим:

$$B = \frac{a_o^2}{9V_o} \frac{d^2U}{da_o^2} \quad (19)$$

Представляя внутреннюю энергию в виде (13) и переходя в выражении (19) ко вторым производным от межатомного потенциала по межатомным расстояниям можно формально получить соотношение:

$$B = \frac{1}{18V_o} \sum_j r_j^2 \frac{d^2\phi}{dr_j^2} \quad (20)$$

Однако, вследствие отмеченной выше кусочной-гладкости функции  $U(a)$  (рис. 3) соотношение (20), как и (16), в данной задаче неприменимо. Действительно, при любом значении параметра решетки  $a$ , кроме тех, которые соответствуют сингулярностям  $U(a)$ , ее кривизна оказывается отрицательной. Очевидно, что если бы сингулярности функции  $U(a)$  отсутствовали, то характер поведения внутренней энергии кристалла соответствовал бы классическим представлениям. Поскольку наибольший интерес представляет поведение внутренней энергии вблизи состояния равновесия кристалла, то есть вблизи  $a = a_o$ , то при определении модулей вектора всестороннего сжатия имеет смысл воспользоваться расчетной

схемой описанной в предыдущем пункте. Значения  $B$ , полученные с использованием конечно-разностного метода также приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Экспериментальные и рассчитанные значения модулей упругости  $B$  и энергии образования вакансий  $E_v^f$  в однокомпонентных ГЦК и ОЦК кристаллах.

Элемент	Тип решетки	$B$ , эВ/Å <sup>3</sup> расчет	$B$ , эВ/Å <sup>3</sup> эксперим.[8]	$E_v^f$ , эВ расчет	$E_v^f$ , эВ [11] эксперим.
Li литий	ОЦК	0,2046	0,0724	0,792	0,34
Na натрий	ОЦК	0,0766	0,0424	0,543	0,42
K калий	ОЦК	0,0349	0,0200	0,452	0,39
Rb рубидий	ОЦК	0,0248	0,0193	0,412	0,15
Cs цезий	ОЦК	0,0191	0,0125	0,397	0,14
V ванадий	ОЦК	1,0119	1,0105	2,545	2,1
Cr хром	ОЦК	0,9149	1,1865	1,969	1,7 - 2,27
Fe железо	ОЦК	0,9764	1,0504	2,060	1,4 – 1,7
Nb ниобий	ОЦК	0,0960	1,0623	3,587	2,0 - 3,0
Mo молибден	ОЦК	1,1708	1,7008	3,270	3,0 – 3,2
Ba барий	ОЦК	0,0786	0,0643	0,893	-
W вольфрам	ОЦК	1,4636	2,0172	4,159	3,5 - 3,6
Eu европий	ОЦК	0,0987	0,0917	0,864	-
Ta тантал	ОЦК	0,7868	1,2483	3,884	2,2 - 2,9
Ra протактиний	ОЦК	0,4839	0,4744	2,622	-
Ne неон	ГЦК	0,0019	0,0062	0,004	-
Ar аргон	ГЦК	0,0045	0,0100	0,015	-
Kr криптон	ГЦК	0,0050	0,0112	0,021	-
Al алюминий	ГЦК	0,4101	0,4506	0,608	0,67
Ca кальций	ГЦК	0,0858	0,0948	0,332	-
Ni никель	ГЦК	0,8260	1,1609	0,807	1,80
Cu медь	ГЦК	0,6039	0,8551	0,637	1,27
Rh родий	ГЦК	0,8524	1,6877	1,047	-
Rd палладий	ГЦК	0,5455	1,1285	0,716	-
Ag серебро	ГЦК	0,3537	0,6285	0,539	1,10
Ir иридий	ГЦК	0,9984	2,2157	1,261	-
Pt платина	ГЦК	0,7901	1,7370	1,065	1,51
Au золото	ГЦК	0,4540	1,0810	0,688	0,95
Ce церий	ГЦК	0,2828	0,1492	0,868	-
Pr празеодим	ГЦК	0,2314	0,1910	0,710	-
Yb иттербий	ГЦК	0,0790	0,0830	0,291	-
Pb свинец	ГЦК	0,1371	0,2684	0,371	0,56
Th торий	ГЦК	0,3676	0,3389	1,079	-

Сравнение рассчитанных значений модуля всестороннего сжатия с соответствующими экспериментальными значениями показало, что по порядку величины они совпадают. Незначительные изменения пробного шага  $\Delta a$  приводят к изменению  $B$  во второй значащей цифре, что обусловлено в целом параболическим характером зависимости  $U(a)$ .

Близость рассчитанных и экспериментальных значений модуля всестороннего сжатия свидетельствует о том, что построенные межатомные потенциалы могут быть применены для описания упругих свойств металлов.

### 3.1. Вакансии.

Поскольку на прочностные свойства кристаллов оказывает влияние не только закон межатомного взаимодействия, но и наличие, распределение по объему кристалла и взаимодействие друг с другом дефектов различного типа и размерности, то чрезвычайно важным оказывается рассмотрение атомных конфигураций, которые возникают в кристаллической решетке вблизи того или иного дефекта.

Энергия образования вакансии в металлах относится к одной из наиболее надежно экспериментально определяемых характеристик кристаллов. Это позволяет сравнить соответствующие рассчитанные значения с экспериментально найденными и оценить, тем самым, возможность их применения к описанию пластических свойств кристаллов.

Для определения энергий образования атомных конфигураций, возникающих вблизи вакансий рассматривался достаточно большой блок кристалла, в котором, в свою очередь, выделялись внутренние и внешние части. Атомы внутренней части блока считались активными и могли смещаться под действием приложенных к ним сил со стороны других атомов. Атомы внешней части блока считались неподвижными, однако их взаимодействия с атомами внутренней части блока учитывались.

Стартовая конфигурация вакансий создавалась путем удаления атома из центра блока кристалла. При этом оставшиеся атомы располагались в положениях, соответствующих идеальному кристаллу. Энергия образования вакансий находилась из соотношения

$$E_v^f = E_1 - E_0 + \frac{E_s}{2} \quad (21)$$

где  $E_1$  – внутренняя энергия блока кристалла с вакансией,  $E_0$  – внутренняя энергия такого же по размерам и числу атомов блока идеального кристалла. Половина энергии сублимации  $E_s$  обусловлена восстановлением половины межатомных связей при переносе атома из внутренних областей блока в стандартное положение на поверхности. Значение энергии образования вакансии в стартовой конфигурации, оказывалось равными половине энергии сублимации. Равновесная конфигурация вакансий находилась путем смещения атомов внутренней части блока в направлениях действующих на них сил, вплоть до достижения состояния равновесия.

При моделировании дефектов решетки металлов с использованием потенциала (12) все энергетические характеристики оказываются пропорциональными величине  $q_1^2$ , которая, в свою очередь, пропорциональна энергии сублимации  $E_s$ . В частности, энергия образования вакансии в металле также оказывается пропорциональной  $E_s$ :

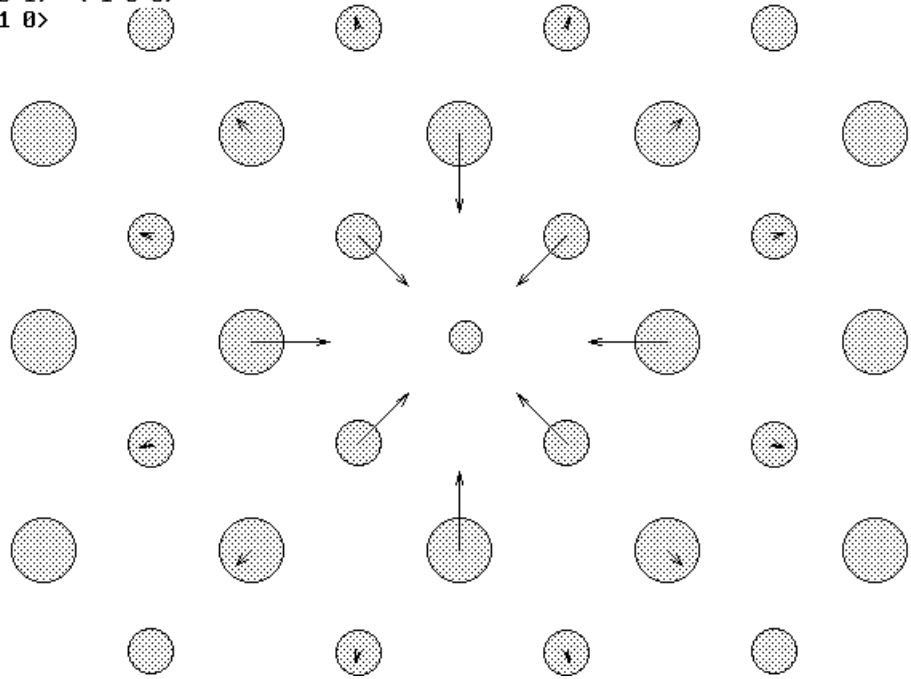
$$E_V^f = bE_s \quad (22)$$

Коэффициент пропорциональности  $b$  оказался равным 0,1820 для ГЦК решетки и 0,4802 для ОЦК решетки.

Для ряда ГЦК и ОЦК металлов рассчитанные и экспериментальные значения энергии образования вакансий приведены в таблице 2. Как видно из таблицы соответствие рассчитанных и экспериментальных данных оказывается вполне удовлетворительными.

Рассчитанная конфигурация решетки вблизи вакансии проектировалась на плоскость рисунка. При этом смещения атомов из стартовых положений изображались в виде стрелок в увеличенном масштабе. Атомные конфигурации вакансий в ОЦК и ГЦК структур приведены на рис. 4. Как видно из рисунков, характер возникающих картин атомных смещений оказался радиально-симметричным, то есть векторы атомных смещений направлены к центру дефекта или от него. При этом атомы, находившиеся на первых двух сферах, как ОЦК, так и ГЦК решетки смещаются к центру, а оставшиеся атомы подвижной части блока – от центра. Характерно, что при использовании гладких потенциальных функций, например функции Морзе, пропорции в величине атомных смещений изменяются, то есть, становятся малыми в плотноупакованной ГЦК и большими в рыхлой ОЦК структуре.

вакансия в ОЦК  $\text{Disc. sc. } 100:1$   
 $(001) \langle 100 \rangle$   
 $\langle 010 \rangle$



а)

вакансия в ГЦК  $\text{Disc. sc. } 5:1$   
 $(001) \langle 100 \rangle$   
 $\langle 010 \rangle$

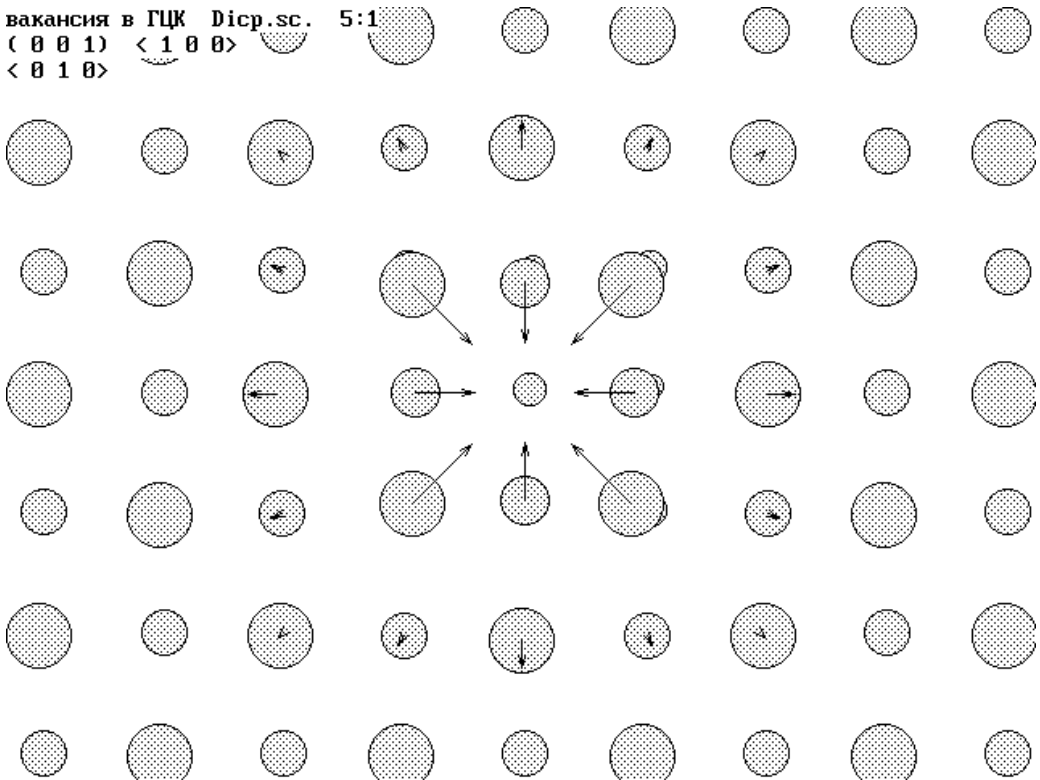


Рис. 4 Атомная конфигурация, возникающая вблизи вакансии  
 в ОЦК – а) и в ГЦК – б) решетках  
 Масштаб атомных смещений 100:1 (ОЦК) и 5:1 (ГЦК).

#### 4. Равновесные характеристики упорядоченных сплавов.

Внутренняя энергия упорядоченного сплава в расчете на одну структурную единицу находится из соотношения

$$U_{\text{снл}}(a) = \frac{1}{2} \sum_m \sum_n \varphi_{mn}(r_{mn}) \quad (23)$$

Индекс  $m$  здесь обозначает номер и сорт атома в структурной единице рассматриваемой сверхструктуры. Например, Fe1, Fe2, Fe3, Al1 в структурной единице  $\text{Fe}_3\text{Al}$  соответствующего сплава со сверхструктурой  $D0_3$ .  $n$  – номер и сорт атома из окружения  $m$ -го в пределах рассматриваемого числа координационных сфер.  $r_{mn}$  – межатомное расстояние, пропорциональное параметру решетки  $a$  сплава. Равновесное значение  $a_0$  параметра решетки определялось из условия минимума функции  $\tilde{U}_{\text{снл}}$ , аппроксимирующей внутреннюю энергию сплава параболой

$$\frac{d\tilde{U}_{\text{снл}}}{da_0} = 0 \quad (24)$$

В качестве энергии связи сплава  $E_{\text{св}}$  принималось значение его внутренней энергии, найденное при равновесном параметре решетки.

$$E_{\text{св}} = U_{\text{снл}}(a_0) \quad (25)$$

Сравнение найденных из (25) значений энергии связи бинарных сплавов проводилось с величиной  $H$ , которую справедливо было бы назвать «собственным вкладом» в энергию связи.

$$H = n_A E_{\text{св}A} + n_B E_{\text{св}B} \quad (26)$$

где  $n_A$  и  $n_B$  – количества атомов сорта А и В в структурной единице элемента. Экспериментальное значение энергии связи отличается от  $H$  на величину теплоты смешения  $\Delta H$ .

$$E_{\text{св.эксп.}} = H + \Delta H \quad (27)$$

Модуль всестороннего сжатия сплава формально может быть получен из соотношения

$$B_{\text{снл}} = \frac{1}{18V_0^{\text{снл}}} \sum_m \sum_n \left( r_{mn}^2 \frac{\partial^2 \varphi_{mn}}{\partial r_{mn}^2} \right) \quad (28)$$

которое получается аналогично (20). При этом под  $V_0^{\text{снл}}$  необходимо понимать объем, занимаемый одной структурной единицей. Однако, вследствие кусочной гладкости межатомного потенциала соотношение (28) оказывается неприменимым. Как и в случае металлов, модуль всестороннего сжатия сплавов находился с помощью параболической аппроксимации внутренней энергии сплава (23). Рассчитанные по приведенному алгоритму значения параметров решеток, энергий связи и модулей всестороннего



сжатия и соответствующие им экспериментальные значения [8-10,12-14] сплавов, упорядоченных в сверхструктуры B2, D0<sub>3</sub>, L1<sub>2</sub> приведены в таблице 3. Ввиду параболической аппроксимации внутренней энергии для рассчитанных величин  $a_0$ ,  $E_{св}$ ,  $B$ , представленных в таблице 3 имеет место некоторый произвол. Действительно, эта тройка чисел зависит не только от вида функции  $U(a)$ , но и от выбора начального значения  $a_1$  и величины шага  $\Delta a$  (рис. 3). При расчете значение  $a_1$  задавалось целым числом ангстрем, ближайшем к экспериментальному значению. Пробный шаг  $\Delta a$  составлял  $0,2a_1$ . Из таблицы 3 видно, что в сплавах со сверхструктурой B2 рассчитанные значения параметра решетки оказываются меньше экспериментальных. Исключения составляют сплавы AlFe и AlPd, в которых  $a_{0расч}$  почти совпадает с экспериментальным значением. Для некоторых сплавов (AgPr, AuCs, NaAl) понижение оказывается весьма существенным (до 25% в AuCs), что объясняется различием в параметрах оболочек атомов компонент ( $q_1, R_1$  и  $q_2, R_2$ ) и, как следствие, большим количеством сингулярностей на графике  $U_{снл}(a)$ . В сплавах со сверхструктурами D0<sub>3</sub> и L1<sub>2</sub> отклонения  $a_{0расч}$  от  $a_{0эксп}$  могут быть как в положительную, так и в отрицательную сторону.

Ожидаемые значения энергий связи сплавов должны быть больше (по модулю) величины  $H$ , приведенной в таблице 3, вследствие образования устойчивого соединения и выделения при этом теплоты смешения. Между тем, это неравенство, в большинстве случаев, не выполняется. Так, в сверхструктуре B2 оно оказывается справедливым только для сплавов AlPd, CuPd и NaAl. Однако различия между  $E_{св}$  и  $H$  в этих сплавах оказываются незначительными. В сверхструктурах D0<sub>3</sub> и L1<sub>2</sub> «правильное» соотношение между указанными величинами наблюдается примерно для половины соединений. Экспериментальные значения модулей всестороннего сжатия, ввиду отсутствия в литературе необходимых сведений, в таблице не приводятся. Поэтому рассчитанные значения модуля  $B$  для сплавов можно сравнить только с соответствующими величинами для металлов – компонент сплава. Как и в случае металлов (таблица 2) расчет показывает заниженные значения модулей всестороннего сжатия.

Таким образом, в рамках разработанной концепции – учета действия только кулоновских сил, как на этапе построения электронных распределений в атомах, так и на этапе их применения, и, в предположении, что электронные оболочки атомов заданы в виде тонких сфер, определены параметры соответствующих электронных распределений, построены потенциалы, описывающие взаимодействие атомов различного сорта, выполнен расчет важнейших характеристик кристаллов металлов и бинарных сплавов, проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Необходимо признать, что в целом, ввиду кусочной гладкости построенных межатомных потенциалов и зависимости внутренней энергии сплава от параметра решетки, предложенная модель не позволяет достаточно адекватно описать свойства металлов и сплавов. Действительно,

Равновесные рассчитанные и экспериментальные характеристики некоторых бинарных сплавов со сверхструктурами B2, D0<sub>3</sub>, L1<sub>2</sub>.

Сверх-структура	Сплав	$a_0, \text{Å}$ расчет	$a_0, \text{Å}$ эксперим.	$E_{\text{связи}}, \text{эВ}$ расчет	$H, \text{эВ}$	$V, \text{эВ}/\text{Å}^3$ расчет
1	2	3	4	5	6	7
B2	AgCe	3,718	3,740	7,235	7,730	0,0316
	AgLi	3,003	3,174	4,249	4,610	0,2473
	AgPr	3,458	3,735-3,739	6,551	6,860	0,0546
	AlFe	2,987	2,900	7,448	7,630	0,1193
	AlIr	2,925	2,977	9,864	10,270	0,2005
	AlNi	2,809	2,887	7,201	7,775	0,2382
	AlPd	3,096	3,030	7,286	7,276	0,0694
	AlPr	3,514	3,820	6,998	7,240	0,0521
	AlRh	2,933	2,990	8,751	9,092	0,1762
	AuCs	3,360	4,263	3,677	4,607	0,6804
	AuPr	3,386	3,680	7,118	7,680	0,0873
	CuPd	2,883	2,994	7,489	7,436	0,3661
	FeRh	2,915	2,987	10,043	10,042	0,4403
	NaAl	3,037	3,730	4,505	4,470	0,1742
D0 <sub>3</sub>	AlCu <sub>3</sub>	5,843	5,900	13,500	13,840	0,0998
	AlFe <sub>3</sub>	6,032	5,780	15,823	16,210	0,0933
L1 <sub>2</sub>	AlCe <sub>3</sub>	4,932	4,985-5,013	14,884	17,650	0,8768
	AlNi <sub>3</sub>	3,975	3,560	15,123	16,645	0,1734
	AlPr <sub>3</sub>	5,453	4,950-5,007	14,295	15,040	0,0981
	AlPt <sub>3</sub>	4,374	3,876	19,981	20,896	0,3402
	Cu <sub>3</sub> Pd	3,821	3,650	15,927	14,436	0,4745
	Cu <sub>3</sub> Au	3,797	3,750	15,283	14,280	0,4006
	Cu <sub>3</sub> Pt	3,809	3,68	17,566	16,352	0,5076
	FePd <sub>3</sub>	3,899	3,848-3,851	16,298	16,098	0,5535
	Ir <sub>3</sub> Ta	3,822	3,861-3,889	29,383	28,879	0,7914
	Ir <sub>3</sub> V	3,897	3,812	26,059	26,090	0,8628
	NbRh <sub>3</sub>	3,815	3,865	31,309	24,726	0,7440
	Pt <sub>3</sub> V	3,892	3,870	21,898	22,856	0,5995
	Pt <sub>3</sub> Zn	3,869	3,890	18,343	18,906	0,4756
	Rh <sub>3</sub> Sc	3,938	3,900	21,477	21,256	0,5206
	Rh <sub>3</sub> Ta	4,034	3,860	25,794	25,345	0,5788
Rh <sub>3</sub> Th	3,829	4,139	24,094	23,182	0,7104	
Rh <sub>3</sub> V	3,897	3,795	23,016	22,556	0,8085	

представление электронной плотности в атоме в виде тонких сфер находится в противоречии с принципом неопределенностей Гейзенберга.

Тем не менее, проведенные расчеты показывают, что необходимые условия устойчивости кристаллической решетки могут быть обеспечены, если электронную плотность внешних оболочек представить функцией «размытой» вблизи поверхности сферы некоторого радиуса  $R_1$ . Корректировка модели в данном направлении проводится.

### Литература.

1. Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ/ сб. статей под ред. А.Н. Орлова. – Ленинград. – Наука. – 1980. – 213 с.
2. В. Экштайн. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. – М.: Мир. – 1995. – 319 с.
3. M.S. Daw, M.L. Baskes. // *Phys. Rev. Lett.* – 50. – 1983. – p. 1285.
4. У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир.–1968.– 366 с.
5. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. М.: Мир.– 1973.–557 с.
6. Г. Л. Краско, А.Б.Махновецкий. Метод псевдопотенциала и проблема упорядочения сплавов // *ФТТ.*- 1973. – т. 15. – с. 3114-3116.
7. Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. - М.: Мир. - 1978. – 347 с.
8. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. – 1978. – 792 с.
9. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложения. М.: Металлургия. – 1970. – 107 с.
10. К.Дж. Смитлз. Металлы. Справочник. М.: Металлургия. – 1980. – 447 с.
11. А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. Энергии точечных дефектов. М.: Энергоатомиздат. – 1983. – 82 с.
12. А.Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Справочное руководство в 4-х т. М.: Физматгиз. – 1962.
13. М. Хансен, К. Андроко. Структурные свойства двойных сплавов. Справочник в 2-х т. М.: Металлургия. – 1962.
14. Р.П. Эллиот. Структуры двойных сплавов. Справочник под ред. М.И. Новикова и И.Л. Рыельберга в 2-х т. М.: Металлургия. – 1970.
15. М.А. Баранов, М.Д. Старостенков. Расчет равновесных свойств металлических систем в квазиклассическом приближении. – Деп. в ВИНТИ. – 1984. - № 3712-84. – 31с.
16. М.А. Баранов, М.Д. Старостенков. Квазиэлектростатический подход к описанию металлических систем / Препринт. – АлтГТУ. – Барнаул. – 1998. – 40 с.