

# СФЕРИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ И СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Баранов М.А. e-mail: [Baranov183@mail.ru](mailto:Baranov183@mail.ru)

Алтайский государственный технический университет, 656038, г. Барнаул, Россия,

**Аннотация.** Внутренняя энергия кристалла представлена только парными взаимодействиями атомов. Распределение электронной плотности атома предполагалось стационарным, недеформирующимся при взаимодействии атомов и представлялось в виде двух сферически симметричных оболочек – внутренней и внешней. Плотность внутренней оболочки аппроксимировалась функцией Гаусса, а плотность внешней – функцией, центрированной на ядре и достигающей максимума на некотором расстоянии от ядра. Взаимодействие между атомами в кристалле представлялось в виде парных центральных потенциалов и обеспечивалось как электростатическими силами так и силами взаимного отталкивания электронных оболочек. Плотность энергии взаимного отталкивания оболочек взаимодействующих атомов принималась пропорциональной произведению их электронных плотностей. Аналитический вид соответствующего межатомного потенциала был получен и затем использовался как для определения параметров функций распределений электронной плотности, так и для описания свойств кристаллов. Для большинства сплавов простых и переходных металлов со сверхструктурой В2 имеется удовлетворительное соответствие между рассчитанными и экспериментально измеренными значениями параметра решетки. Для сплавов, образованных атомами щелочных и щелочноземельных металлов результаты расчетов расходятся с экспериментом. Вследствие того, что межатомный потенциал не привязан к конкретной кристаллической решетке, в рамках предлагаемого подхода оказывается возможным описание многокомпонентных веществ.

## Введение

Не будет преувеличением сказать, что все происходящие в окружающем нас материальном мире процессы в большей или меньшей степени определяются тем, каким образом взаимодействуют между собой атомы и образуют те или иные вещества. Необходимость построения адекватного количественного описания межатомных взаимодействий очевидна как с чисто научной (шаг на пути к пониманию строения вещества) так и с практической точек зрения. Особенно актуальным такое построение представляется в современных условиях при развитии технологий будущего и совершенствовании методов компьютерного моделирования состояния вещества.

К настоящему времени можно выделить два основных подхода к построению такого описания – первопринципный и полуэмпирический. Первый из них основан на определении волновых функций электронов в кристалле или молекуле исходя из номеров элементов атомов, образующих то или иное вещество и решении уравнений Шредингера для системы электронов и ядер. Данный подход представляется весьма заманчивым. Однако непосредственное решение подобной задачи оказывается невозможным хотя бы из-за огромного числа взаимодействующих между собой частиц. В этой связи неизбежно и необходимо введение целого ряда упрощающих предположений, допущений приближений, граничных условий. Таковыми, например, являются одноэлектронное приближение, приближение локализованных атомных орбиталей, приближение почти свободных электронов, ограничения на вид волновых функций и др. Принятие ряда ограничений влечет за собой пусть даже небольшие «искажения» волновых функций электронов. А это, в свою очередь, приводит к расхождению между рассчитанными и экспериментально измеренными величинами тех или иных характеристик кристалла или молекулы. Для того чтобы уменьшить степень расхождения с экспериментом, зачастую приходится вводить эмпирические поправки. Но введение этих поправок приводит к исчезновению самой сути первопринципного подхода. Поэтому первопринципный подход оказался успешным при описании достаточно простых систем – изолированных атомов, ионов [1].

Для решения задач моделирования свойств веществ и происходящих в них процессов наиболее приемлемым является полуэмпирический подход, при котором уравнение состояния вещества формируется с помощью простых аналитических функций. Как правило, вид

этих функций задается исследователем из физических соображений, а параметры находятся из условий совпадения рассчитанных и экспериментально измеренных значений физических характеристик исследуемого вещества. Последнее обстоятельство, безусловно, приводит к сглаживанию несовершенств вида уравнения состояния. Однако полуэмпирический подход не лишен противоречий. Первое из них заключается в том, что для описания свойств того или иного вещества необходимы экспериментальные данные об этом же веществе. Поэтому возможность предсказания свойств ранее неизвестных соединений теряется уже на начальном этапе исследований. Кроме того, при описании многокомпонентных соединений необходимо определение большого числа параметров, входящих в функции межатомных взаимодействий. Очевидно, что многокомпонентные соединения представляют больший интерес для исследования ввиду их потенциально большего разнообразия. Но именно для многокомпонентных соединений отсутствуют надежные экспериментальные данные, к которым можно было бы осуществить привязку параметров. В этом состоит второе противоречие полуэмпирического подхода.

В силу вышесказанного разработка методов, которые бы обладали преимуществами первопринципного и полуэмпирического подходов и, по возможности, были лишены их недостатков, оказалась бы весьма полезной. Один из путей такого решения состоит в том, чтобы к экспериментальным данным осуществить привязку параметров функций электронных распределений, а не параметров функций, описывающих межатомные взаимодействия.

### **Постановка задачи**

При построении модели конденсированного состояния вещества приходится опираться на неизменность, стационарность тех или иных характеристик, присущих атомам этого вещества. Таковыми правомерно считать пространственные конфигурации электронных оболочек атомов. Взаимодействуя друг с другом, атомы, подобно строительным блокам вполне определенной формы образуют здание кристаллической решетки или химические соединения. Зная конфигурации электронных оболочек атомов, можно, в принципе, объяснять, предсказывать, программировать образование химических соединений, поведение материалов. К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные методы, которые бы с достаточной точностью позволяли проводить измерения электронной плотности в атомах и соединениях на основе прямого сканирования. В этой связи имеет смысл воспользоваться данными «классического» эксперимента [2] для макроскопических образцов. Связующим звеном между экспериментальными данными и распределениями электронной плотности в атомах должны стать теоретические разработки, выполняемые в соответствии с современными представлениями о строении материи. Предлагаемый метод нацелен на описание устойчивости кристаллов и представляет собой одну из версий метода вариации электронной плотности. Его теоретическим обоснованием является теорема Хоенберга и Хона [3] о возможности представления внутренней энергии многоэлектронной системы в виде функционала электронной плотности. В отличие от квантовомеханических методов функция распределения электронной плотности находится не из условия минимума внутренней энергии кристалла или молекулы, а из условий совпадения рассчитанных и экспериментально измеренных значений характеристик исследуемых соединений. При этом представляется примерно следующая схема действий. Вначале необходимо провести сопоставление конфигураций кристаллических решеток или молекул известных соединений и найти взаимосвязь между пространственным «макроскопическим» строением этих соединений и «микроскопическим» строением электронных оболочек образующих их атомов. Одним из условий такой взаимосвязи является соответствие группы симметрии кристалла группе симметрии суперпозиции плотностей электронных оболочек атомов. В результате такого анализа подбирается вид функций распределения, сопутствующих атомам, которые, в свою очередь, используются для составления физически обоснованного уравнения состояния вещества. Из уравнения состояния могут быть получены выражения для физических характеристик кристалла или молекулы – межатомных расстояний, углов межатомных связей, энергий сублимации, постоянных упругой

жесткости собственных частот колебаний и др. Эти выражения используются затем для решения прямой и обратной задач. Обратная задача заключается в определении параметров функций электронных распределений на основе известных экспериментальных данных. Очевидно, что при решении обратной задачи в первую очередь должны быть использованы данные об однокомпонентных кристаллах и молекулах. Прямая задача состоит в определении равновесных характеристик кристаллов и молекул с помощью уже построенных функций распределения электронной плотности.

Таким образом, в отличие от традиционного полуэмпирического подхода, при котором для каждого конкретного соединения определяются параметры наперед заданных функций межатомных взаимодействий, здесь определяются параметры функций электронных распределений некоторого «ссылочного» атома, понимаемого в том смысле, что по ряду показателей его взаимодействие с другими «ссылочными» атомами оказывается таким же, как и в реальном веществе. Энергия межатомного взаимодействия оказывается зависящей от взаимного расположения атомов, что, впрочем, имеет место в действительности. Предложенный подход позволяет, в принципе, дать описание достаточно сложных, многокомпонентных веществ. Насколько это описание окажется адекватным действительности зависит от множества факторов – правомерности исходных положений модели, вида функций распределения и уравнения состояния, точности решения и др.

### Описание модели

В настоящей работе простейший вариант предложенной процедуры с элементами метода ковалентной связи применен к описанию свойств металлов и сплавов. Рассмотрим модель кристаллической решетки, находящейся в равновесном состоянии в отсутствии внешних воздействий. Как и для любой модели, вначале необходимо ввести упрощающие предположения:

- 1) Силы связи между ядром и собственными электронными оболочками атома намного более прочные, чем между атомами. Установление природы этих сил не является предметом настоящего исследования, но именно они обеспечивают стационарность, неизменность, недеформируемость электронных оболочек атома в различных соединениях.
- 2) Связь между атомами в кристаллах или молекулах обеспечивается как вследствие электростатического взаимодействия их зарядовых плотностей, так и вследствие отталкивания их электронных оболочек. Плотность энергии взаимного отталкивания электронных оболочек взаимодействующих атомов принимается пропорциональной произведению их электронных плотностей.
- 3) Электронная плотность изолированного атома описывается сферически симметричной функцией, центрированной на ядре и асимптотически убывающей на бесконечности.

В совокупности эти предположения постулируют приближение центральных и парных взаимодействий. Очевидно, что группа симметрии суперпозиции сферически симметричных распределений, центрированных на узлах решетки, эквивалентна группе симметрии кристалла.

Электронную плотность атома представим в виде суперпозиции плотностей внутренней и внешней оболочек. Распределение электронной плотности внешней оболочки аппроксимируется функцией, нормированной на заряд  $q$ :

$$\rho_e(R) = \frac{q\alpha}{4\pi^3 RR_m} [\exp(-\alpha^2(R - R_m)^2) - \exp(-\alpha^2(R + R_m)^2)], \quad (1)$$

где  $q$ ,  $\alpha$ ,  $R_m$  – параметры,  $R$  – расстояние от ядра. Максимальное значение плотности  $\rho_e$  достигается примерно при  $R=R_m$ . Второе слагаемое в квадратных скобках (1) введено для того, чтобы при  $R=0$  электронная плотность  $\rho_e$  не обращалась в бесконечность.

Распределение плотности внутренних оболочек представим в виде функции Гаусса, нормированной на заряд  $(n-q)$ :

$$\rho_i = (n - q) \left( \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta^2 R^2) \quad (2)$$

где  $n$  – заряд ядра,  $\beta$  – параметр распределения. Таким образом, заряд ядра оказывается скомпенсированным зарядами внутренней и внешней оболочек. С увеличением параметра  $R_m$  заряд внешней оболочки «удаляется» от ядра, а электронная конфигурация атома становится более близкой к конфигурации иона. При  $R_m=0$  внешние оболочки, как и внутренние, оказываются распределенными по закону Гаусса (2), то есть локализованными на ядре. При  $\alpha \rightarrow 0$  суперпозиция электронных плотностей внешних оболочек приближается к равномерному распределению, а при  $\alpha \rightarrow \infty$  внешние оболочки превращаются в тонкие заряженные сферы радиуса  $R_m$ .

При сферической симметрии электронных оболочек атомов энергия электростатического взаимодействия атомов 1 и 2 является функцией, зависящей только от расстояния  $r$  между ядрами, и представляется в виде энергии кулоновского взаимодействия зарядовых составляющих плотностей атома 1 с атомом 2:

$$\begin{aligned} \varphi_{12}^{es}(r) = & \varphi_{n1n2}^{es} + \varphi_{n1i2}^{es} + \varphi_{n1e2}^{es} + \varphi_{i1n2}^{es} + \\ & \varphi_{i1i2}^{es} + \varphi_{i1e2}^{es} + \varphi_{e1n2}^{es} + \varphi_{e1i2}^{es} + \varphi_{e1e2}^{es} \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\varphi_{n1n2}^{es}$  – энергия электростатического взаимодействия ядер,  $\varphi_{n1i2}^{es}$  – энергия взаимодействия ядра атома 1 с внутренней оболочкой атома 2, ...,  $\varphi_{e1e2}^{es}$  – энергия электростатического взаимодействия внешних оболочек.

Энергия взаимного отталкивания  $\varphi_{12}^{rep}$  электронных оболочек атомов 1 и 2 представляет собой увеличение кинетической, обменной и др. энергии электронов в результате перекрытия оболочек. Главным фактором отталкивания оболочек, безусловно, является действие принципа Паули. Как и в случае кулоновского взаимодействия, эта энергия оказывается зависящей от конфигурации оболочек и от расстояния между ядрами. В соответствии со вторым упрощающим предположением выражение для энергии взаимного отталкивания записывается в виде объемного интеграла перекрытия

$$\varphi_{12}^{rep}(r) = s \int \rho_1(R) \rho_2(|\vec{R} - \vec{r}|) dV \quad (4)$$

где  $\vec{R}$  и  $\vec{r}$  – векторы, проведенные соответственно из ядра первого атома в точку интегрирования и в ядро второго атома;  $s$  – коэффициент, имеющий размерность площади. Представление энергии отталкивания в виде (4) позволяет ограничиться рассмотрением только парных взаимодействий. Таким образом, полную энергию взаимодействия атомов 1 и 2 можно представить в виде суммы электростатической энергии и энергии отталкивания.

$$\varphi_{12}(r) = \varphi_{12}^{es}(r) + \varphi_{12}^{rep}(r) \quad (5)$$

Известно, что кулоновские силы весьма велики. Поэтому, несмотря на то, что атомы в целом электрически нейтральны, даже самое незначительное перераспределение заряда в электронных оболочках может привести к существенному изменению энергии межатомного взаимодействия. При вычислении кулоновской энергии приходится складывать множество весьма близких по величине, но противоположных по знаку чисел, что приводит к потере точности. Уменьшение погрешностей и существенное увеличение скорости вычислений может быть достигнуто путем применения аналитических методов. Для всех интегралов, фигурирующих в (3), (4), (5) получен аналитический вид, который затем и использовался при расчетах.

Внутренняя энергия кристаллической решетки в расчете на элементарную ячейку складывается из энергий парных межатомных взаимодействий

$$U(a) = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \varphi_{mn}(r_{kl}). \quad (6)$$

Здесь  $a$  – параметр решетки;  $m$  и  $n$  – сорта атомов, находящихся в узлах  $k$  и  $l$  соответственно;  $r_{kl}$  – длина межатомной связи. Для упорядоченного кристалла обычно рассматривается одна элементарная ячейка. В этом случае индекс  $k$  нумерует узлы ячейки, а индекс  $l$  все узлы кристалла из окружения  $k$ -го. В дальнейшем, для сокращения записей и, если это не вызовет разночтений, имеет смысл опустить индексы  $m, n, k, l$  под знаком суммы. Тогда последнее соотношение запишется в виде:

$$U(a) = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \varphi(r). \quad (7)$$

Последнее уравнение следует рассматривать как уравнение состояния кристалла. Из (7) могут быть получены выражения для важнейших характеристик кристалла. Под энергией связи, по определению, понимается разность между внутренней энергией целого и энергией его составных частей. Тогда, если составными частями кристалла считать свободные атомы, то значение энергии связи может быть найдено как значение его внутренней энергии в равновесном состоянии. Общепринято [4] оперировать положительными значениями энергии связи. В частности, для однокомпонентного кристалла в расчете на один атом энергия связи  $E_B$  может быть найдена из соотношения:

$$E_B = -U(a_0) = -\frac{1}{2} \sum_l \varphi(r) \quad (8)$$

Для однокомпонентного кристалла значение энергии связи должно совпадать со значением энергии сублимации.

$$E_B = E_S \quad (9)$$

Равновесное значение параметра решетки  $a_0$  находится из условия минимума внутренней энергии

$$\frac{dU}{da_0} = 0 \quad (10)$$

Или, с учетом (7)

$$\sum_{k,l} r \left( \frac{d\varphi}{dr} \right) = 0 \quad (11)$$

По определению модуля всестороннего сжатия [5]:

$$B = V_0 \frac{d^2U}{dV_0^2}, \quad (12)$$

где  $V_0$  – исследуемый равновесный объём. Для кристалла это, как правило, объём элементарной ячейки. При всестороннем сжатии под действием незначительных давлений элементарная ячейка остается подобной самой себе, межатомные расстояния пропорциональны параметру решетки, а объём пропорционален кубу параметра решетки. С учетом этого из (12) и (7) можно получить соотношение для модуля всестороннего сжатия вблизи состояния равновесия кристалла.

$$B = \frac{1}{18V_0} \sum_{k,l} r^2 \frac{d^2\varphi}{dr^2} \quad (13)$$

Уравнения (8), (10), (12), записанные для металла, образуют систему, в результате решения которой могут быть найдены три из пяти параметров  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $R_m$ ,  $q$ ,  $s$ . В качестве таковых были выбраны параметры  $\alpha$ ,  $R_m$ ,  $q$ , характеризующие конфигурацию внешней оболочки рас-

сма­три­вае­мо­го ато­ма. Па­ра­мет­ры  $s$  и  $\beta$  за­да­вае­мые. Их зна­че­ния под­би­ра­лись в со­от­вет­ствии с дву­мя ус­ло­ви­я­ми. Во-пер­вых, рас­счи­тан­ная за­ви­си­мость внут­рен­ней энер­гии от па­ра­мет­ра ре­шет­ки  $U(a)$  рас­сма­три­вае­мо­го од­но­ком­понент­но­го кри­стал­ла, на­чи­ная от зна­че­ний  $a$  близ­ких к ну­лю, в­плоть до зна­че­ний, слег­ка пре­вы­шаю­щих рав­но­вес­ное зна­че­ние  $a_0$ , дол­жна пред­став­лять со­бой функ­цию толь­ко с од­ним ми­ни­му­мом. По­ло­же­ние и глу­бина это­го ми­ни­му­ма дол­жны со­от­вет­ство­вать экс­пе­ри­мен­таль­но из­ме­рен­ным зна­че­ни­ям па­ра­мет­ра ре­шет­ки  $a_0$  и энер­гии суб­ли­ма­ции  $E_s$ . Во-вто­рых, рас­счи­тан­ная за­ви­си­мость мо­ду­ля все­сторон­не­го сжа­тия  $B(a)$  в той же об­ла­сти оп­ре­де­ле­ния дол­жна пред­став­лять со­бой мо­но­тон­но убы­ваю­щую за­ви­си­мость. Па­ра­мет­р  $s$ , в от­ли­чие от че­ты­рех дру­гих, ха­рак­те­ри­зует степ­ень от­тал­ки­ва­ния элек­трон­ных обо­лоч­ек вза­имод­ей­ст­вую­щих ато­мов, то есть, не свя­зан с элек­трон­ной кон­фи­гу­ра­цией ато­ма кон­крет­но­го эле­мен­та. По­это­му зна­че­ние  $s$  дол­жно быть оди­на­ко­вым для всех эле­мен­тов .

В со­от­вет­ствии с тре­тьим упрощаю­щим пред­по­ло­же­нием в рам­ках дан­ной мо­де­ли мо­гут быть рас­сма­т­ре­ны ато­мы толь­ко тех эле­мен­тов, элек­трон­ные обо­лоч­ки ко­то­рых близ­ки к сфериче­ски сим­мет­рич­ным. Не­об­хо­ди­мым (но не дос­та­точ­ным) при­зна­ком то­го, что элек­трон­ные обо­лоч­ки ато­мов близ­ки к сфериче­ски сим­мет­рич­ным яв­ля­ет­ся то, что в об­ра­зо­ван­ных дан­ными ато­мами кри­стал­ли­че­ских ре­шет­ках в наи­мень­шей степ­ени про­яв­ля­ет­ся на­прав­лен­ность ме­жа­том­ных свя­зей. Ина­че го­во­ря, свой­ства со­от­вет­ст­вую­щих од­но­ком­понент­ных кри­стал­лов дол­жны быть близ­ки к изотроп­ным. Фор­маль­но про­це­ду­ра оп­ре­де­ле­ния па­ра­мет­ров элек­трон­ных рас­пре­де­ле­ний при­ме­ни­ма к кри­стал­лам лю­бых эле­мен­тов. Од­на­ко по­след­нее об­сто­я­тель­ство за­ста­в­ля­ет ис­клю­чить из рас­сма­т­ре­ния все не­метал­лы, полупро­вод­ни­ки и, сле­до­ва­тель­но, та­кие жиз­не­об­ра­зу­ю­щие эле­мен­ты как уг­ле­род, азот, ки­сло­род. К чис­лу эле­мен­тов, наи­бо­лее при­ем­ле­мых для рас­сма­т­ре­ния сле­ду­ет от­не­сти те, ко­то­рые кри­стал­ли­зуют­ся в плот­но­упа­ко­ван­ные струк­ту­ры – ГЦК, ГПУ, ОЦК. Та­ко­выми яв­ля­ют­ся мно­гие метал­лы, инерт­ные га­зы. Не­об­хо­ди­мо от­ме­тить, что анизотро­пия ме­жа­том­ных свя­зей в ОЦК ре­шет­ке про­яв­ля­ет­ся в боль­шей степ­ени, чем в ГЦК и ГПУ.

Элек­трон­ная кон­фи­гу­ра­ция ато­ма во­до­ро­да сфериче­ски сим­мет­рич­на. Од­на­ко во­до­род здесь не рас­сма­т­ри­вал­ся из-за от­сут­ствия све­де­ний о его кри­стал­ли­че­ской ре­шет­ке.

### Ре­зуль­та­ты и об­суж­де­ние

Ис­поль­зуе­мые для рас­че­та экс­пе­ри­мен­таль­ные дан­ные о кри­стал­лах метал­лов и инерт­ных га­зов при­ве­де­ны в та­блице 1. Здесь и в про­цес­се рас­че­тов ис­поль­зо­ва­лись вне­сис­тем­ные еди­ни­цы из­ме­ре­ния – элек­трон-воль­ты и ан­г­ст­ре­мы.

Из при­ве­ден­ной мо­де­ли сле­ду­ет, что элек­трон­ная плот­ность и, сле­до­ва­тель­но, ме­жа­том­ный по­тен­ци­ал яв­ля­ют­ся функ­ци­ями, асим­пто­ти­че­ски убы­ваю­щими в­плоть до бес­ко­неч­ных рас­сто­я­ний. Од­на­ко при чис­лен­ных рас­че­тах не­об­хо­ди­мо огра­ни­чить­ся ко­неч­ным ра­ди­усом дей­ствия. При вы­чис­ле­нии ре­шет­оч­ных сумм в ГЦК и ОЦК струк­ту­рах учи­ты­ва­лись вза­имод­ей­ствия в­плоть до двенад­ца­той ко­ор­ди­на­ци­он­ной сфе­ры. В ГПУ ре­шет­ке рас­сма­т­ри­ва­лись 20 ко­ор­ди­на­ци­он­ных сфе­р, что по ко­личес­т­ву ме­жа­том­ных свя­зей при­мер­но со­от­вет­ст­вует двенад­ца­ти сфе­рам в кубиче­ских струк­ту­рах. Впро­чем, зна­че­ния па­ра­мет­ров функ­ций элек­трон­ных рас­пре­де­ле­ний из­ме­ня­ют­ся не­зна­чи­тель­но, если рас­сма­т­ри­вать шесть и более ко­ор­ди­на­ци­он­ных сфе­р.

Таблица 1.

Исходные экспериментальные данные [4, 5, 6] о кристаллах некоторых элементов.

№ элемента	Хим. символ	Название	Тип Решетки	Параметр решетки $a_0/c_0, \text{Å}$	Энергия сублимации, $E_s, \text{эВ}$	Объемный модуль $B, \text{эВ/Å}^3$
1	2	3	4	5	6	7
3	Li	Литий	ОЦК	3,509	1,65	0,0724
4	Be	бериллий	ГПУ	2,283/3,607	3,33	0,6261
10	Ne	Неон	ГЦК	4,430	0,02	0,0062
11	Na	Натрий	ОЦК	4,291	1,13	0,0424
12	Mg	Магний	ГПУ	3,2084/5,2104	1,53	0,2210
13	Al	алюминий	ГЦК	4,049	3,34	0,4506
18	Ar	Аргон	ГЦК	5,260	0,08	0,0100
19	K	Калий	ОЦК	5,247	0,941	0,0200
20	Ca	Кальций	ГЦК	5,582	1,825	0,0948
21	Sc	Скандий	ГПУ	3,309/5,273	3,93	0,2715
22	Ti	Титан	ГПУ	2,950/4,686	4,855	0,6561
23	V	Ванадий	ОЦК	3,028	5,30	1,0105
24	Cr	Хром	ОЦК	2,885	4,10	1,1865
26	Fe	Железо	ОЦК	2,866	4,29	1,0504
27	Co	Кобальт	ГПУ	2,514/4,105	4,387	1,1948
28	Ni	Никель	ГЦК	3,524	4,435	1,1609
29	Cu	Медь	ГЦК	3,615	3,50	0,8551
30	Zn	Цинк	ГПУ	2,665/4,947	1,35	0,3733
36	Kr	Криптон	ГЦК	5,72	0,116	0,0112
37	Rb	рубидий	ОЦК	5,70	0,850	0,0193
38	Sr	стронций	ГЦК	6,085	1,696	0,0724
40	Zr	цирконий	ГПУ	3,232/5,147	6,316	0,5200
41	Nb	Ниобий	ОЦК	3,301	7,47	1,0623
42	Mo	молибден	ОЦК	3,147	6,81	1,7008
44	Ru	Рутений	ГПУ	2,706/4,282	6,615	2,0025
45	Rh	Родий	ГЦК	3,803	5,752	1,6877
46	Pd	палладий	ГЦК	3,889	3,936	1,1285
47	Ag	Серебро	ГЦК	4,086	2,096	0,6285
48	Cd	Кадмий	ГПУ	2,973/5,607	1,16	0,2915
55	Cs	Цезий	ОЦК	6,140	0,827	0,0125
56	Ba	Барий	ОЦК	5,025	1,086	0,0643
58	Ce	Церий	ГЦК	5,161	4,77	0,1492
59	Pr	празеодим	ГЦК	5,160	3,90	0,1910
70	Yb	иттербий	ГЦК	5,486	1,60	0,0830
72	Hf	Гафний	ГПУ	3,195/5,057	6,35	0,6804
73	Ta	Тантал	ОЦК	3,805	8,089	1,2483
74	W	вольфрам	ОЦК	3,165	8,66	2,0172
75	Re	Рений	ГПУ	2,761/4,458	8,10	2,3221
77	Ir	Иридий	ГЦК	3,839	6,93	2,2157
78	Pt	платина	ГЦК	3,923	5,852	1,7370
79	Au	Золото	ГЦК	4,079	3,78	1,081
82	Pb	Свинец	ГЦК	4,95	2,04	0,2684
90	Th	Торий	ГЦК	5,084	5,926	0,3389

В процессе варьирования параметров электронной плотности с целью их определения было установлено, что значение  $s=0,55\text{Å}^2$  оказывается наиболее приемлемым. Это означает, что при данной величине  $s$  для каждого из однокомпонентных кристаллов, приведенных в

таблице 1, можно найти такую четверку чисел  $(\beta, \alpha, R_m, q)$ , характеризующих распределение собственной электронной плотности атома, что при сделанных допущениях и выдвигаемых требованиях к зависимостям  $U(a)$  и  $B(a)$  рассчитанные равновесные характеристики кристаллов совпадут с экспериментально наблюдаемыми, приведенными в таблице 1. Увеличение значения  $s$  более чем на 10% по сравнению с  $0,55\text{Å}^2$  приводит к тому, что для некоторых кристаллов на зависимости  $U(a)$  вообще не удается получить минимума, соответствующего равновесному состоянию кристалла. Уменьшение  $s$  более чем на 10% приводит к появлению на данной зависимости дополнительного, возможно даже более глубокого по сравнению с экспериментально наблюдаемым минимума при значении  $a$  существенно меньше экспериментального. Причиной появления этого побочного минимума является превалирующее действие кулоновских сил при искусственно поддерживаемом распределении электронной плотности.

Таким образом, для описания распределения электронной плотности собственных оболочек атома необходимо определить четыре параметра –  $\beta, \alpha, R_m, q$  из трех уравнений (8), (10), (13). В этом смысле произвол в выборе  $\beta$  всё же остается. Фактически же, при наложении вышеупомянутых условий на зависимости внутренней энергии и объемного модуля от параметра решетки произвол в выборе  $\beta$  оказывается ничтожным  $\sim 1\%$  от значения, приведенного в таблице 2. Для щелочных, щелочноземельных металлов, бериллия и свинца не удается получить монотонно убывающую зависимость  $B(a)$  во всей области определения. Рассчитанные значения параметров  $\beta, \alpha, R_m, q$  для атомов различных элементов приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, порядок величины каждого из параметров оказывается одинаковым для всех элементов. В частности, величина заряда внешней оболочки оказывается сравнима с элементарным зарядом. Наименьшей она оказывается для атомов инертных газов – Ne – 0,241e, Ag – 0,237e. Значения  $\beta$  для большинства элементов близки к 2,5. Это означает, что внутренние оболочки в различных атомах размыты примерно подобным образом. Внешние оболочки размазаны в пространстве в большей степени по сравнению с внутренними, о чем свидетельствуют меньшие значения  $\alpha$  по сравнению с  $\beta$ . Радиус максимальной плотности внешней оболочки  $R_m$  сравним с радиусом первой координационной сферы  $r_1$  и, как правило,  $R_m < r_1$ . Для сравнения значения ближайшего межатомного расстояния  $r_1$  приводятся в последнем столбце таблицы 2.

В качестве примера графики зависимостей внутренней энергии и модуля всестороннего сжатия для никеля приведены на рис.1. Как видно из рисунков, выдвигаемые требования к этим зависимостям выполнены. Схема взаимного перекрытия плотностей от двух атомов никеля, находящихся на минимальном межатомном расстоянии в кристалле никеля приведена на рис. 2.



Таблица 2.

Рассчитанные значения параметров электронных распределений некоторых элементов.

№ элемента	Хим. символ	$\beta, \text{Å}^{-1}$	$\alpha, \text{Å}^{-1}$	$q, e$	$R_m, \text{Å}$	$r_l, \text{Å}$
1	2	3	4	5	6	7
3	Li	2,764173	0,546936	0,945280	2,635191	3,039
4	Be	1,731056	1,104678	0,897093	2,129364	2,283
10	Ne	2,585808	1,331289	0,241844	2,635617	3,132
11	Na	2,879620	0,997390	0,759334	3,441605	3,716
12	Mg	2,842538	0,968978	1,202448	2,461944	3,208
13	Al	2,444923	0,900809	1,366452	2,393981	2,862
18	Ar	2,527302	1,071491	0,236544	3,448049	3,719
19	K	2,808297	1,213018	0,699993	4,222663	4,544
20	Ca	3,040230	0,784774	1,269872	3,058856	3,945
21	Sc	2,598972	0,770736	1,543753	2,751772	3,309
22	Ti	2,474576	0,999417	1,537389	2,565215	2,950
23	V	2,364314	1,148880	1,284725	2,555139	2,622
24	Cr	2,381445	1,243625	1,152249	2,414736	2,498
26	Fe	2,288450	1,240741	0,864903	2,549952	2,482
27	Co	2,347653	1,117174	1,232924	2,285457	2,514
28	Ni	2,295489	1,235256	0,898480	2,432103	2,491
29	Cu	2,347242	1,109497	1,003367	2,389273	2,556
30	Zn	2,439024	1,133795	0,785830	2,528043	2,665
36	Kr	2,521849	0,990791	0,330732	3,694637	4,044
37	Rb	2,674043	1,418261	0,710332	4,601301	4,936
38	Sr	2,788917	0,836909	1,246030	3,356441	4,302
40	Zr	2,475248	0,921224	1,646757	2,952902	3,232
41	Nb	2,455619	1,046181	1,776995	2,700969	2,859
42	Mo	2,517078	1,152556	2,242617	2,368049	2,725
44	Ru	2,420547	1,250684	1,514218	2,498619	2,706
45	Rh	2,389548	1,243086	1,274950	2,556324	2,708
46	Pd	2,400054	1,229059	1,013934	2,639279	2,750
47	Ag	2,450473	0,881641	1,637625	2,264881	2,889
48	Cd	2,522619	1,155664	1,031654	2,733403	2,973
55	Cs	2,670480	0,760571	0,814255	4,563679	5,317
56	Ba	2,746004	0,561780	1,547170	3,111520	4,351
58	Ce	2,507277	0,576070	1,664465	3,222022	3,649
59	Pr	2,494059	0,815739	1,354816	3,412347	3,648
70	Yb	2,603638	1,198876	1,233204	3,449819	3,879
72	Hf	2,456810	0,882982	1,791531	2,822318	3,195
73	Ta	2,670529	1,092981	3,165174	2,626432	3,295
74	W	2,448038	1,079056	2,053776	2,557841	2,741
75	Re	2,433989	1,113561	1,905437	2,495681	2,761
77	Ir	2,412894	1,158950	1,500306	2,547326	2,714
78	Pt	2,400883	1,176469	1,214281	2,665379	2,774
79	Au	2,444277	1,069955	1,354943	2,628503	2,884
82	Pb	2,571297	1,170315	1,519206	3,053763	3,499
90	Th	2,475708	0,808318	1,694699	3,330278	3,594

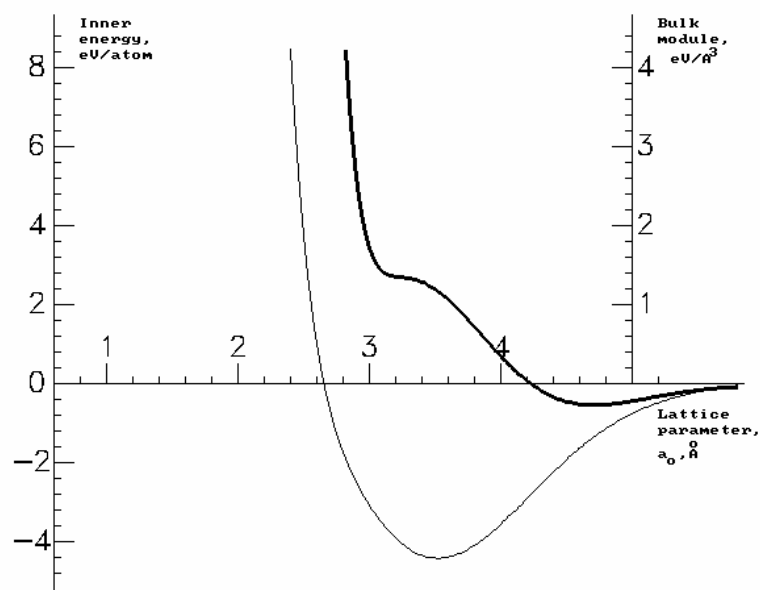


Рис. 1. Рассчитанная зависимость внутренней энергии (тонкая линия) и модуля всестороннего сжатия (жирная линия) от параметра решетки никеля.

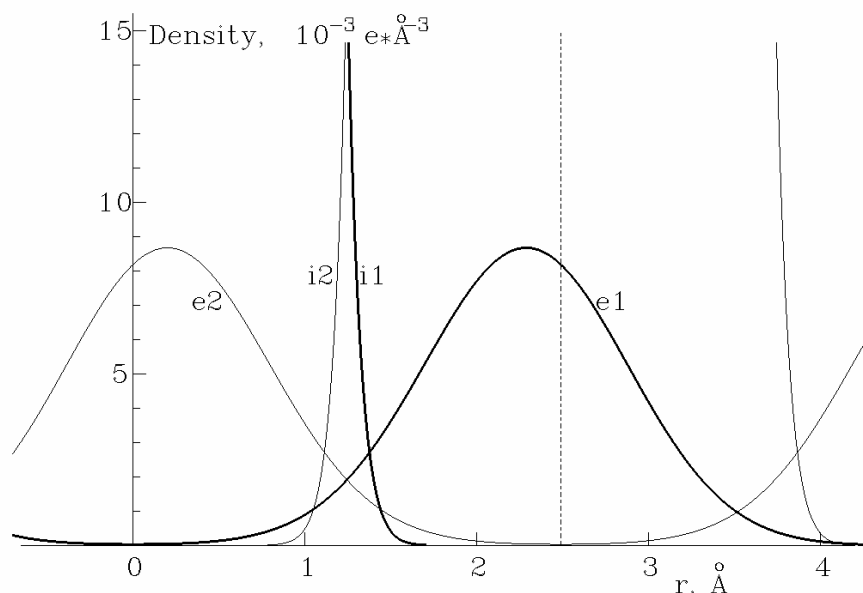


Рис.2. Распределение составляющих электронной плотности от двух соседних атомов в кристалле никеля. Ядро первого атома находится в начале координат. Положение ядра второго отмечено пунктиром.  $i_1$  и  $i_2$  плотности внутренних оболочек первого и второго атомов,  $e_1$  и  $e_2$  – плотности внешних оболочек.

Из данных таблицы 2 и последнего графика следует, что для большинства металлов модель предсказывает настолько глубокое взаимопроникновение электронных оболочек атомов при образовании кристаллической решетки, что ядро каждого атома оказывается расположенным вблизи максимума электронной плотности внешней оболочки от соседнего атома. Это приводит к тому, что узлы кристаллической решетки (и, следовательно, ядра атомов) оказываются расположенными в положениях локальных максимумов электронной плотности, создаваемых внешними электронными оболочками атомов первой координационной сферы. Величину этого локального максимума легко оценить из данных графика. Для этого нужно лишь максимальное значение плотности внешней оболочки умножить на число узлов первой координационной сферы.

$$\rho_{\max} \approx z_1 * \max \rho_e \approx 0,1e / A^3 \quad (13)$$

Это примерно в 600 раз меньше максимума электронной плотности внутренней оболочки, составляющего  $60 e/\text{\AA}^3$ . Поскольку внутренние оболочки локализованы на ядрах, то при образовании кристалла положения максимумов плотностей внутренних и внешних оболочек совпадают и находятся в узлах решетки. Такая конфигурация вполне объяснима с точки зрения электростатики. Энергия взаимодействия пары атомов и, следовательно, внутренняя энергия кристалла оказываются весьма чувствительными к степени размытия электронной плотности как внешних так и внутренних оболочек. Поэтому пренебрегать размытием внутренних оболочек, то есть предполагать, что какая то доля электронов находится «в ядре» недопустимо.

Критерием применимости предложенной модели к описанию поведения кристаллов сплавов должна стать степень соответствия их рассчитанных и экспериментально наблюдаемых характеристик. В качестве исследуемых выбраны бинарные сплавы со сверхструктурой В2. Такой выбор продиктован, во-первых, тем, что, несмотря на гораздо большую долю применения в машиностроении многокомпонентных сплавов по сравнению с бинарными, в литературе почти не содержится сведений о свойствах многокомпонентных кристаллов. Поэтому сравнение рассчитанных и экспериментальных характеристик можно провести лишь для бинарных сплавов. Во-вторых, наибольшее расхождение с экспериментальными данными должно наблюдаться для сплавов, имеющих наибольшее отклонение по составу от чистого металла. В случае бинарного сплава – это эквиатомный состав АВ, характерный для сверхструктуры В2. В-третьих, узлы сверхструктуры В2 образуют ОЦК решетку – более «рыхлую» по сравнению с ГЦК или ГПУ. В обеспечении устойчивости сверхструктур на основе ОЦК решетки существенную роль должна играть «несферичность» электронных оболочек атомов. Поэтому успешное применение модели к ОЦК сплавам позволило бы надеяться на таковое и в отношении сплавов плотноупакованных структур. И, наконец, в четвертых, сверхструктура В2 является одной из наиболее изученных, о чем свидетельствует наличие в литературе экспериментальных данных о В2 сплавах [7, 8]

Наиболее доступными и достоверными являются дифрактометрические данные о структуре кристалла и размерах его элементарной ячейки.

Устойчивость соединения или кристаллической решетки сплава или соединения обеспечивается тем, что абсолютная величина энергии связи в расчете на элементарную ячейку должна быть больше суммы энергий сублимации металлов, образующих ячейку, на величину теплоты сплавления  $H_{all}$ .

$$E_B = |U_0| = \sum_k E_{Sk} + H_{all} \quad (14)$$

где суммирование проводится по атомам ячейки. Измерения, выполненные для ряда сплавов [6], показали, что величина теплоты сплавления составляет ~5% от суммы энергий сублимации. Поэтому

$$E_B \sim 1,05 \sum_k E_{Sk} \quad (15)$$

По-видимому, на такое же соотношение следует ориентироваться для сплава АВ со сверхструктурой В2.

$$E_B \sim 1,05(E_{SA} + E_{SB}) \quad (16)$$

Экспериментальные измерения модулей упругости для большинства сплавов не выполнены. Главной причиной этого является трудность изготовления достаточно крупных монокристаллических образцов заданного состава и сверхструктуры. Поэтому сравнение рассчитанных значений модулей упругости сплава можно проводить лишь с соответствующими данными для металлов. Формальные расчеты параметра решетки, энергии связи и модуля всестороннего сжатия проведены для всех, найденных в литературе сплавов со сверхструк-

турой В2. При этом не принимались во внимание никакие аргументы в пользу того, чтобы тот или иной сплав был бы исключен из рассмотрения. Результаты расчетов и соответствующие экспериментальные данные приводятся в таблице 3.

Таблица 3.

Рассчитанные и экспериментальные значения параметра решетки [7, 8], энергии связи [6] и модуля всестороннего сжатия для сплавов состава АВ со сверхструктурой В2.

сплав	$a_0$ , Å расчет	$a_0$ , Å Эксперимент	$E_{\text{bond}}$ , эВ/яч Расчет	$(E_{\text{SA}}+E_{\text{SB}})$ , эВ Эксперимент	$B$ , эВ/Å <sup>3</sup> Расчет
1	2	3	4	5	6
AgCd	3,409	3,333	3,899	4,12	0,4154
AgCe	3,721	3,74	6,743	7,73	0,1668
AgLi	3,366	3,167	3,903	4,61	0,1811
AgMg	3,380	3,32	4,417	4,49	0,3876
AgPr	3,888	3,735	5,836	6,86	0,1772
AgSc	3,519	3,412	6,71	6,89	0,3534
AgZn	3,140	3,155	4,482	4,31	0,5218
AlCo	2,995	2,85	7,223	7,35	0,6685
AlLi	3,267	3,776	4,394	4,99	0,1914
AlMg	3,376	3,32	4,6508	4,87	0,3297
AlFe	2,966	2,90	7,568	7,63	0,6794
AlIr	3,057	2,977	8,990	10,27	1,0292
AlNa	3,948	3,73	3,207	4,47	0,1056
AlNi	2,920	2,887	7,529	7,77	0,7201
AlPd	3,093	3,03	6,86	7,28	0,6849
AlPr	3,742	3,82	6,145	7,24	0,1603
AlRh	3,042	2,99	8,593	9,09	0,8798
AlRu	3,054	3,03	8,935	9,96	0,9182
AuCd	3,308	3,33	4,513	4,94	0,6192
AuCe	3,578	3,70	7,089	8,55	0,2134
AuCs	5,256	4,263	2,071	4,61	0,0474
AuMg	3,317	3,26	4,400	5,31	0,4267
AuPr	3,746	3,68	6,057	7,68	0,1517
AuZn	3,119	3,12	4,920	5,13	0,7454
AuSc	3,477	3,37	6,871	7,71	0,3667
BaZn	3,401	4,09	2,689	3,21	0,0936
BeCo	2,712	2,611	7,605	7,72	1,1097
BeCu	2,725	2,701	6,595	6,83	0,9226
BeNi	2,687	2,610	7,470	7,765	1,1159
BePd	2,866	2,819	6,383	7,266	0,8338
CdCe	3,668	3,861	5,839	5,93	0,2012
CdLi	3,535	3,366	2,9285	2,81	0,1172
CdPr	3,730	3,828	4,780	5,06	0,1553
CdSc	3,610	3,513	4,915	5,09	0,2389
CeMg	3,678	3,875	6,084	6,30	0,1857
CeZn	3,458	3,72	5,755	6,12	0,2003
CoFe	2,817	2,85	8,788	8,68	1,1267
CoSc	3,282	3,145	6,885	8,32	0,3410
CoTi	3,057	2,99	8,857	9,24	0,7939
CoZr	3,246	3,197	9,387	10,703	0,4870
CuSc	3,276	3,25	6,61	7,43	0,3371
CuPd	2,961	2,96	7,261	7,44	1,0010
CuZn	2,956	2,94	4,515	4,85	0,6058
FeRh	2,914	2,987	10,457	10,04	1,4570

1	2	3	4	5	6
FeTi	3,021	2,976	9,293	9,14	0,8390
IrSc	3,313	3,206	8,332	10,86	0,4601
IrTi	3,115	3,11	10,964	11,785	1,1707
LiTi	3,255	3,48	5,524	6,51	0,2676
LiPb	3,872	3,52	3,986	3,69	0,1094
MgPb	3,980	3,12	3,514	3,57	0,1412
MgPd	3,191	3,12	4,553	5,47	0,4438
MgPr	3,791	3,88	4,944	5,43	0,1410
NiSc	3,153	3,15	7,174	8,36	0,3706
NiTi	2,985	3,013	9,228	9,29	0,8676
NiZn	2,887	2,914	5,261	5,79	0,7599
PdSc	3,313	3,283	6,929	7,87	0,3914
PrZn	3,607	3,67	4,586	5,25	0,1239
PtSc	3,304	3,270	8,021	9,78	0,5010
PtZr	3,305	3,31	11,082	12,17	0,7713
RhSc	3,258	3,206	8,117	9,68	0,4467
RhZr	3,239	3,260	11,086	12,07	0,7030
RuSc	3,288	3,203	8,248	10,55	0,4182
RuTi	3,102	3,06	10,703	11,47	1,0355
RuV	2,995	2,996	11,725	11,91	1,4279
RuZr	3,241	3,25	11,270	12,93	0,6882

Важнейшим показателем здесь, безусловно, является параметр решетки. Наибольшие расхождения между рассчитанными и экспериментальными значениями  $a_0$  наблюдаются для сплавов щелочных и щелочноземельных металлов AlLi, AlNa, AuCs, BaZn, CdLi, LiTi. В меньшей степени имеют место отклонения для сплавов скандия, церия, празеодима. Для сплавов переходных металлов соотношения между  $a_{0расч}$  и  $a_{0эксп}$  вполне приемлемы.

В величине энергии связи имеет место большая степень расхождения. Для большинства соединений рассчитанные значения энергии связи вовсе не превышают суммарную энергию сублимаций металлов – компонент сплава. Причем, худшие показатели опять же для сплавов щелочных и щелочноземельных металлов.

Рассчитанные значений модуля всестороннего сжатия для сплавов сравнимы с соответствующими экспериментальными данными для металлов (табл.1).

Схема взаимного перекрытия электронных плотностей от двух ближайших атомов Ni и Al в сплаве NiAl показана на рис. 3.

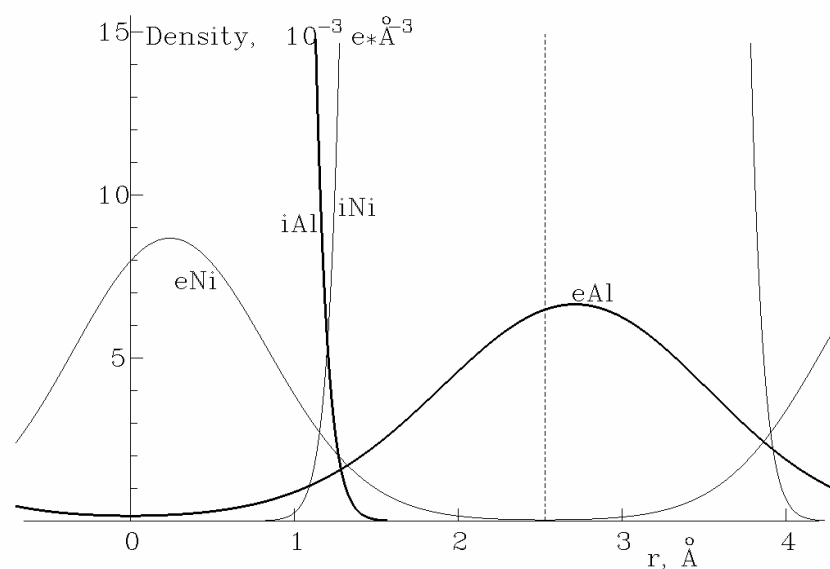


Рис.3. Распределение составляющих электронной плотности от двух соседних атомов в кристалле AlNi. Ядро атома алюминия находится в начале координат. Положение ядра атома никеля отмечено пунктиром. iAl и iNi плотности внутренних оболочек. eAl и eNi – плотности внешних оболочек.

Здесь, в отличие от рис. 2, атомы никеля оказываются в положениях более размытых максимумов плотности внешних оболочек, создаваемых соседними атомами алюминия.

Зависимость энергий взаимодействия атомов в сплаве NiAl представлена на рис. 4. Характерно, что в отличие от традиционно применяемых эмпирических потенциалов с единственным минимумом на представленном графике имеет место не только глубокий минимум, но и незначительный максимум.

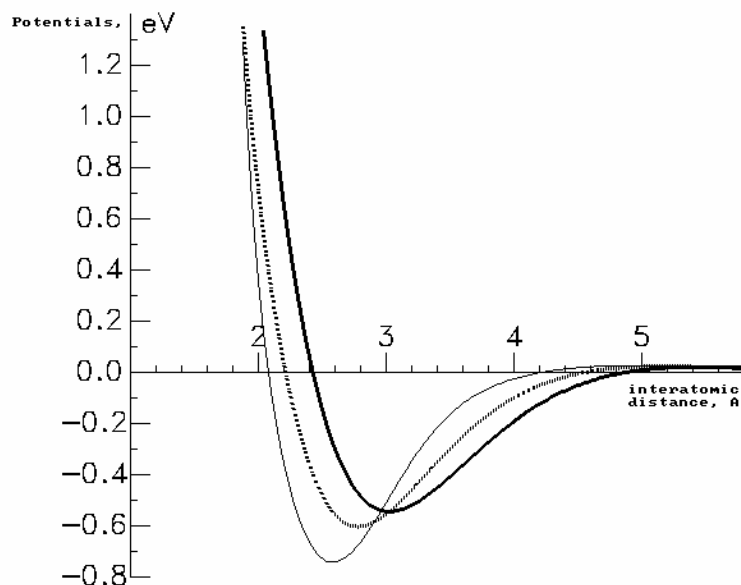


Рис. 4. Зависимость потенциалов межатомного взаимодействия в сплаве AlNi от межатомного расстояния. Al-Al – жирная линия; Ni-Ni – тонкая линия; Al-Ni – пунктирная линия.

Разумеется, что модель центральных парных межатомных потенциалов не может описать всех свойств кристаллов, например нарушения соотношений Коши. Однако попытаться объяснить причины кристаллизации различных элементов во вполне определенные структуры – ГЦК, ОЦК, ГПУ всё же возможно. Для этого имеет смысл приписать атому не одну, а несколько внешних электронных оболочек, каждая из которых задается распределением вида (1). Тогда наиболее устойчивое состояние кристаллической решетки будет достигаться при

условии того, что ядра атомов окажутся в положениях максимумов плотности, создаваемых не только первыми, но и последующими оболочками соседей. Такая конфигурация может возникнуть только в том случае, если радиус первой оболочки  $R_{m1}$  близок к радиусу первой координационной сферы, радиус второй оболочки - к радиусу второй сферы и т.д. Это означает, что, последовательность отношений радиусов оболочек  $R_{mj}/R_{m1}$  для элементов, кристаллизующихся в ГЦК решетку должна быть близкой к: 1; 1,414; 1,732; 2; для ГПУ элементов: 1; 1,414; 1,633; 1,732; для ОЦК элементов: 1; 1,154; 1,633; 1,915. То есть, структура кристалла должна проявляться вследствие взаимодействия каждого атома со своим окружением в радиусе не менее радиуса третьей координационной сферы. В случае, например, малого кластера ( $\sim 10\text{\AA}$ ) для большинства его атомов такого окружения нет. Поэтому структура малого кластера может отличаться от структуры объемного кристалла. Очевидно, что для построения многооболочечной модели атома необходимо привлечение большего числа экспериментальных данных и, возможно, выполнение дополнительных специальных измерений.

Таким образом, предложенная модель с достаточной степенью адекватности позволяет описать взаимодействия атомов в кристаллах сплавов простых и переходных металлов и, следовательно, ряд свойств этих кристаллов. В частности, модель применима к расчету упругих характеристик, описанию процессов упругой и пластической деформации, состояния решетки вблизи дефектов для указанного класса кристаллических материалов.

Вместе с тем, из-за несоответствия энергий связи модель не позволяет предсказать стабильное состояние сплава заранее заданного состава. По-видимому, причины ущербности модели следует искать в сделанных упрощающих предположениях. Постепенный отказ от них должен привести к расширению класса адекватно описываемых веществ. Прежде всего, моделирование плотности электронных оболочек несферическими функциями позволит дать количественное описание взаимодействий атомов в окислах, карбидах, силицидах, нитридах, молекулах живых систем и др. Приближение парного перекрытия оболочек (4) также требует дальнейшей переоценки. При этом, скорее всего, нельзя ограничиться только тройными, четверными или взаимодействиями более высокого порядка. Необходимо учитывать перекрытия электронных плотностей от всех атомов рассматриваемого соединения. Предположение о недеформируемости электронных оболочек является одной из причин того, что не удается достичь экспериментально наблюдаемого минимума энергии связи сплава. В принципе указанные несовершенства модели устранимы и станут предметом дальнейшего рассмотрения. Главным же итогом проведенного исследования является развитие методики и техники решения прямой и обратной задач, которые позволяют установить взаимосвязь между электронной конфигурацией атома и свойствами кристалла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 06-08-00263.

### Литература

1. Clementi E, Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions.// Atomic Data and nuclear Data Tables.-v.14, N 3-4.-p.177-478, 1974.
2. Избранные методы исследования в металловедении / под ред. Г. Хунгера.- М.: Металлургия. 1985. 416 с.
3. Hohenberg P., Kohn W.// Phys. Rev. - B136, p. 864, 1964
4. Шульце Г. Металлофизика.- М: Мир, 1971. 503 с
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.- М: Наука, 1978. 792 с.
6. Смитлз К. Металлы. - М: Металлургия, 1980. 446 с.
7. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. – М.: Металлургия. 1970. – т. 1-2.
8. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. – М.: Металлургия. 1973. – 760 с.

Получено Редакцией 15.05.06