

1997 год

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Н. А. Ватолин

Введение

Для изучения скоростей и механизма фазовых переходов, а также химических реакций немаловажное значение имеет структура фаз. В этом отношении наиболее простым состоянием является газообразное, где вещество в виде отдельных молекул равномерно распределено в пространстве и при малых давлениях просто описывается законом идеальных газов. Однако при увеличении давления до десятков или сотен атмосфер едва ли можно говорить о полностью равномерном распределении частиц по объему. Появляются флуктуации плотности газа, законы для идеального газа перестают работать в таких системах. В твердом теле структура уже значительно влияет на большинство его свойств. Естественно, что структура твердых веществ за многие годы исследована различными методами, и сведения эти сосредоточены в многочисленных справочниках.

Значительно сложнее определить структуру жидкости, так как пространственное расположение атомов в ней не закреплено, как в твердом теле, однако атомы и не являются совершенно свободными, как в газе. Поэтому жидкость по своим свойствам может приближаться к газу при значительных перегревах или к твердому телу вблизи температуры плавления. В этом случае можно с уверенностью говорить о ближнем порядке, существующем вокруг каждого движущегося атома и проявляющемся в регулярном расположении затухающих concentрических сфер с чередующейся плотностью за

ионными центрами атомов, попавших в окружение данного. Экспериментально это определяется кривыми функции радиального распределения атомов (ФРР), получаемыми из дифракционных исследований, в частности, из рентгеноструктурных измерений интенсивности рассеяния электронов $I(S)$ в зависимости от волнового вектора S :

$$S = 4 \pi \sin \vartheta / \lambda, \quad (1)$$

где ϑ – половина угла рассеяния, λ – длина волны излучения.

ФРР ($\rho(R)$) – вероятность нахождения любого атома на расстоянии R от атома, принятого за центр, находится Фурье-преобразованием кривой интенсивности рассеяния.

Экспериментальная зависимость $I(S)$ для расплавленного железа при 1550С и 1750С и рассчитанная из нее ФРР при 1550С приведены на рис. 1. Расстояние до первого максимума на этой кривой дает значения среднего расстояния между атомами в металле, а площадь под этим пиком определяет координационное число, т. е. число атомов

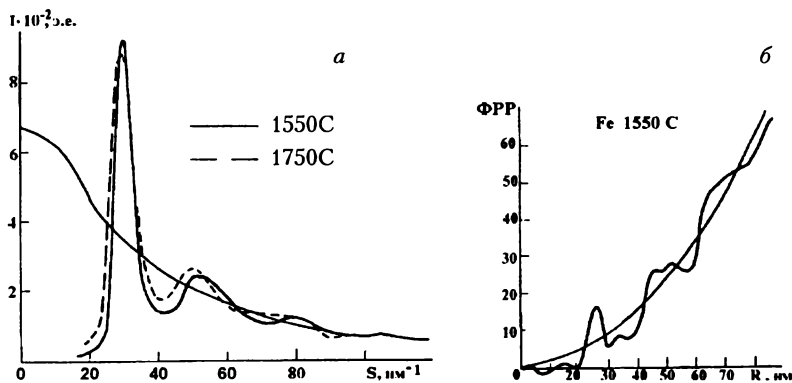


Рис. 1. Изменение интенсивности рассеяния электронов с поверхности жидкого железа (а) и функция радиального распределения (ФРР) атомов в расплавленном железе (б): ρ_0 – средняя атомная плотность в системе, f_0 – атомный фактор – интенсивность рассеяния изолированным атомом

в первой координационной сфере вокруг атома, принятого за центральный.

Многочисленные данные показывают, что координация атомов в жидкости и расстояния между ближайшими атомами близки к

имевшимся в кристалле. Поэтому многие исследователи придерживаются взглядов Я. И. Френкеля о квазикристалличности жидкости (в особенности жидких металлов), высказанных им в 30-е гг. [1].

Жидкие металлы обычно относят к простым жидкостям типа сжиженных инертных газов, для которых наиболее полно разработана теория.

Жидкость отличается от кристаллических твердых тел отсутствием дальнего порядка, т. е. некоррелированным расположением своих частиц относительно любой из них, взятой за центр. В тепловом движении частиц жидкости, как отмечал Я. И. Френкель, наблюдается двойственный характер, что соединяет в себе свойство, приписываемое газам (текучесть), и твердым телам (упругость на сдвиг). Обычно упругость жидкостей на сдвиг замаскирована их малой вязкостью. Однако, если жидкость быстро охладить, т. е. аморфизировать, то она, становясь твердой, но не кристаллической, приобретает упругость по отношению к сдвигу.

1. Чистые металлы

Суждения о структуре чистых жидких металлов стали появляться из экспериментальных исследований зависимостей тех или иных свойств расплавов от температуры (вязкость, электропроводность, плотность, растворимость газов, рентгеноструктурный анализ, переохлаждение при кристаллизации и т. п.).

Так, при перегреве алюминия на 130 К выше $T_{пл}$ все дифракционные максимумы на кривой интенсивности рассеяния электронов сдвигаются в сторону больших углов рассеяния, исчезает побочный максимум на главном пике структурного фактора при $S = 31 \text{ nm}^{-1}$, а при $S = 40 \text{ nm}^{-1}$ появляется дополнительный максимум [2]. Указанные вариации в структуре алюминия сопровождаются изменениями вязкости при 1040–1120 К [3] и плотности при 1070–1170 К [4]. Растворимость водорода в чистом алюминии с ростом температуры максимальна при 1070 К [5].

При перегреве железа на 130 К выше $T_{пл}$ также наблюдалось смещение максимумов на кривых интенсивностей рассеяния электронов, но в сторону меньших углов рассеяния, появление асимметрии со стороны больших углов рассеяния и уширение главного пика [6].

Многочисленными рентгенографическими исследованиями установлено, что жидкие металлы с плотной упаковкой (Al, Fe, Au, Pb и др.) сохраняют близкие межатомные расстояния и координационные

числа, как в соответствующих кристаллах, что часто объясняют размытием кристаллической решетки.

Металлы с рыхлой упаковкой в твердом состоянии (координационное число 4), такие как Bi, Ga, Ge и т. п., при плавлении увеличивают координационное число и переходят к более плотному типу упаковки.

Однако плотную упаковку жидкости можно объяснить и не исходя из ее близости к кристаллической решетке. Так, Берналл [7] считает, что жидкость по структуре так же далека от газа, как и от кристалла и представляет из себя нерегулярно построенное скопление молекул, не содержащих никаких кристаллических участков, причем координационное число у нее будет близко к плотноупакованному типу решетки.

В последние годы интерпретация топологии аморфной и жидкой структур успешно проводится на основе статистической геометрии многогранников Вороного, которые образуются перпендикулярными серединам векторов, соединяющих данный атомный узел с его ближайшими соседями (рис. 2). Тип многогран-

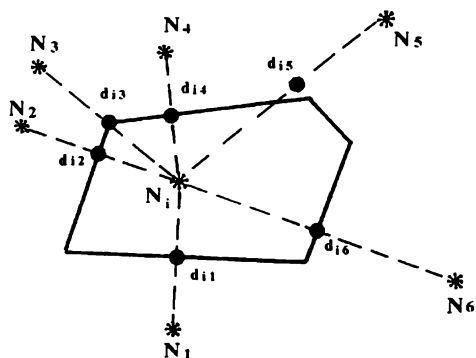


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая построение многогранника Вороного в двумерном пространстве. Звездочками обозначены атомы, темными точками d_{ij} – пересечение прямых $N_i N_j$ с перпендикулярной плоскостью

ника обозначается последовательностью цифр в скобках ($n_3, n_4, n_5, n_6 \dots$), причем первая цифра n_3 показывает число треугольных граней в полиэдре, вторая n_4 – четырехугольных, n_5 – пятиугольных и т. д. Сумма индексов n_k определяет локальное геометрическое (в отличие от среднестатистического) координационное число для данного узла

атома. При моделировании плавления и кристаллизации наиболее устойчивыми многогранниками Вороного оказываются о.ц.к. типа, идентифицируемые набором цифр (0608). Многогранники (0–12), характеризующие г.ц.к. структуру, оказываются чрезвычайно неустойчивыми к тепловому движению атомов четырехгранных вершин.

Многогранники типа (0–12) преобразуются под воздействием теплового фона в полиэдры (0446), топологически близкие (0608), что и наблюдается в экспериментах с перегревом жидкого алюминия. Точно так же при охлаждении до $T_{пл}$ и ниже образование микророзродышей кристаллической фазы в железе, алюминии, калии, натрии вначале идет на основе роста сочленений многогранников (0608) и родственных им (0446). Возможно, что непосредственной кристаллической фазой предплавления или при кристаллизации, граничащей с жидкой, оказывается структура с преобладанием о.ц.к. координации. Указанное свойство может быть универсальным – вопрос состоит только в температурном интервале от точки плавления. Об этом, по-видимому, свидетельствуют также результаты экспериментальных исследований, где кристаллические системы в момент предплавления (интервал нескольких градусов) обладали о.ц.к. структурой вне зависимости от исходной при более низких температурах.

Дальнейшее нагревание приводит к росту в расплаве статистического веса многогранников икосаэдрического типа (00–12), для которых характерно равномерное распределение 12 атомов по сфере. Естественно, переход от (0608) с $Z = 14$ и (0446) с $Z = 14$ к (00–12) с $Z = 12$ (Z – координационное число многогранника, равное сумме $n_3 + n_4 + n_5 + \dots$) определяется природой расплава и может идти с различной степенью при повышении температуры. Так, для железа икосаэдрическая упаковка оказывается менее плотной, что приводит к росту первого межатомного расстояния. Известно, что для большинства металлов оно остается либо постоянным, либо уменьшается при нагреве. Такая аномалия в железе может быть объяснена относительным консерватизмом электронного состояния системы при переходе в жидкое состояние [6].

В жидком алюминии при повышении температуры над $T_{пл}$, как показывает молекулярно-динамический эксперимент, идет увеличение общей доли многогранников (0446) и полиэдров икосаэдрического типа за счет остаточных статистических весов размытых тепловым фоном полиэдров г.ц.к. типа. При температурах перегрева свыше 200 К над $T_{пл}$ рост статистического веса полиэдров (0446) прекращается и дальнейший нагрев приводит, как и в случае чистого

железа, к практически полному преобладанию многогранников симметрии пятого порядка (00–12).

При понижении температуры и в зависимости от интенсивности охлаждения указанные изменения могут в точности не повторяться, что может служить причиной в некоем роде структурного гистерезиса. В случае переохлаждения расплава ниже $T_{\text{пл}}$ максимумы функций интенсивности рассеяния электронов и ФРП заметно возрастают. В некоторых случаях эти изменения сопровождаются появлением плеча или наплыва на правой стороне 2-го пика ФРП и структурного фактора. Дальнейшее переохлаждение, если оно не сопровождается кристаллизацией (при достаточной интенсивности охлаждения), приводит к стеклованию металла. Для стекла характерно более отчетливое проявление отмеченной дополнительной структуры, которая может выражаться квазидисперсностью всей функции радиального распределения.

Таким образом, ближний порядок икосаэдрического типа (и преобладание симметрии пятого порядка) может быть в некотором роде принят за обобщенный и идеализированный образ структуры жидкости, характерный для высокотемпературных состояний, где в значительной степени исчезают индивидуальные черты расплавов. В конечном итоге при интерпретации структуры жидких и аморфных металлов приходится прибегать к концептуально конкурирующим единичным структурным элементам, являющимся ее первоосновой. Это, во-первых, элементы структурных мотивов, близких по составу кристаллическим фазам, а во-вторых, образования, специфические собственно для жидкости и аморфного состояния (икосаэдр, поры Бернала).

Для теоретического описания жидких металлов использовались многочисленные модельные теории, основанные на предположении квазикристалличности жидкости. Делая те или иные приближения, можно определить конфигурационный интеграл Q_N , а зная связь между свободной энергией F и статистическим интегралом Q :

$$F = -kT \ln Q, \quad (2)$$

а также между Q и Q_N :

$$Q = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2 N} \frac{Q_N}{N!}, \quad (3)$$

где m – масса частиц, N – число частиц в системе, h – постоянная Планка, можно рассчитать F . Зная F , можно определить по известным термодинамическим формулам внутреннюю энергию жидкости, энтропию, теплоемкость, давление и т. п.

Статистическая физика дала возможность описать свойства жидкости исходя из природы сил, действующих между частицами, с учетом таких приближений, как отсутствие квантово-механических эффектов, наличие только сферической симметрии молекул и направленного взаимодействия между ними и не постулируя структуры расплава. Наиболее развит для расчета свойств жидкости *метод коррелятивных функций*, характеризующих вероятность или корреляцию в расположении взаимодействующих частиц в системе, который был предложен еще в 30–40-х гг. в работах Кирквуда, Ивона, Боголюбова, Борна и Грина и др.

Боголюбов и Кирквуд вывели сложное интегродифференциальное уравнение, позволяющее при заданных V и T вычислить функцию радиального распределения (ФРР), если известна зависимость энергии взаимодействия двух частиц (парный потенциал $\varphi(r)$) от расстояния r между их центрами (рис. 3). При этом допускается, что

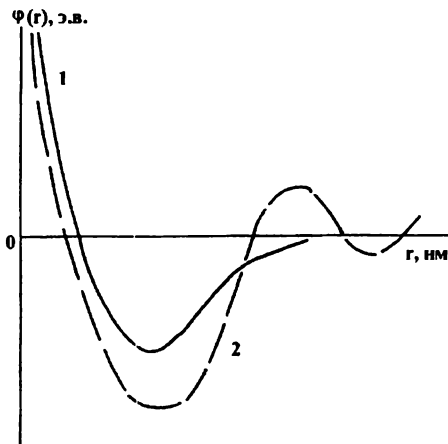


Рис. 3. 1 – потенциал Леннарда-Джонса, $\varphi(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right]$, где ε – энергия, отвечающая минимуму потенциальной кривой, d – расстояние при $\varphi(r) = 0$; 2 – потенциал в металле с учетом экранирования иона коллективизированными электронами

потенциальная энергия всей системы равна сумме парных взаимодействий:

$$U_N = \Sigma \varphi(r). \quad (4)$$

С помощью метода коррелятивных функций были выведены выражения, связывающие ряд термодинамических свойств с $\varphi(r)$ и с ФРР. Точность расчетов в конечном счете будет во многом зависеть от точности определения межчастичного потенциала $\varphi(r)$. В последнее десятилетие для расчетов межчастичного потенциала широко используется метод псевдопотенциала, в котором:

$$\varphi(r) = \varphi_{\text{пр}}(r) + \varphi_{\text{косв}}(r), \quad (5)$$

где $\varphi_{\text{пр}}(r)$ – потенциал прямого кулоновского взаимодействия между ионами, $\varphi_{\text{косв}}(r)$ – потенциал косвенного взаимодействия между ионами через электроны проводимости.

Модельные теории, метод коррелятивных функций, псевдопотенциальная теория, широкое развитие дифракционных исследований жидких металлов, применение молекулярной динамики и т. п. позволили накопить огромный экспериментальный материал по свойствам и структуре чистых жидких металлов.

К сожалению, к единому мнению о структуре расплавленных металлов исследователи не пришли, так как результаты расчетов по всем предложенным моделям и методам не выявили тех характерных зависимостей между свойствами жидкости и ближним порядком при изменении температуры, которые наблюдаются для ряда систем в лабораторных исследованиях.

В какой-то мере это следовало ожидать, так как во всех расчетах принимается, что $\varphi(r)$ и тип модели жидкости не меняется с температурой, поэтому едва ли на температурной зависимости какого-либо свойства расплава путем расчета можно выявить те или иные аномалии, наблюдаемые на экспериментальных кривых.

2. Бинарные расплавы и стекла

Структуру бинарных расплавов целесообразно рассматривать не только в сравнении с кристаллической, но и со структурой их стекол, так как в последних структура не затушевывается тепловым фоном. В таких системах, помимо температуры и давления, на структуре сильно сказывается состав. Если в однокомпонентных металлических жидкостях вопрос о типе ближнего упорядочения (группировках) –

вопрос открытый и дискуссионный, то для бинарных или многокомпонентных расплавов большинство исследователей однозначно признают существование микрогруппировок ближнего упорядочения (кластеров). Для качественной оценки межчастичного взаимодействия в бинарных системах обычно пользуются экспериментальными кривыми состав – свойство, форма которых существенно отличается для растворов различного типа. Выделяют три типа расплавов: системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, сплавы эвтектического типа и сплавы с химическим взаимодействием компонентов.

Изучение значительного числа свойств (вязкость, электропроводность, молярный объем, активность, поверхностное натяжение, плотность, магнитная восприимчивость, растворимость и т. п.), выявило корреляцию между изотермами этих свойств и диаграммами состояния. Для систем с полным взаимным растворением компонентов в твердом состоянии характерно монотонное изменение изотермы свойств для расплавов, а также незначительное отклонение (обычно отрицательное) от идеального раствора.

Для систем с эвтектикой большинство авторов отмечают изменение функциональной зависимости для вязкости в области эвтектических концентраций (минимум на изотерме) и положительные отклонения термодинамических свойств от идеальных растворов (закона Рауля), что свидетельствует о преобладании в таких расплавах энергии связи между одноименными частицами над энергией между разноименными и о появлении микрообластей с преимущественной концентрацией одного из компонентов.

Наличие в твердом состоянии сильного химического взаимодействия между компонентами, сопровождающегося образованием устойчивого химического соединения, должно проявляться в значительной степени и в жидкости. Для данного типа диаграмм большинство исследователей наблюдали соответствие диаграммы состояния диаграммам состав–свойство. В большинстве случаев координате химического соединения отвечает минимум на изотерме электропроводности, максимум на кривой вязкости, изгибы на изотермах магнитной восприимчивости, поверхностного натяжения, электродвижущих сил, максимальная величина отклонения от аддитивной прямой изменения молярных объемов (до 20–25 %) и активностей и т. п. Для данного типа расплавов с уверенностью можно говорить о сохранении в жидкости структуры, унаследованной от твердого состояния.

Здесь особенно явственно проявляется положение теории, что

для электрических и магнитных свойств металлов наиболее существенным является ближний порядок. Эти расплавы обладают значительным отрицательным отклонением от закона Рауля, а совокупность изотерм исследованных свойств (вязкость, электропроводность, магнитная восприимчивость, поверхностное натяжение, молярные объемы и др.) указывают на существование в расплавах малодиссоциированных группировок атомов.

Расшифровка рентгенограмм сложных жидкостей, содержащих атомы разного сорта, является трудной задачей, так как необходимо учитывать взаимодействие атомов, обладающих различной рассеивающей способностью. Для многокомпонентного сплава можно рассчитать только средневзвешенную функцию атомного распределения, поэтому для дальнейшего анализа ФРР следует задаваться различными моделями строения расплавов (рис. 4).

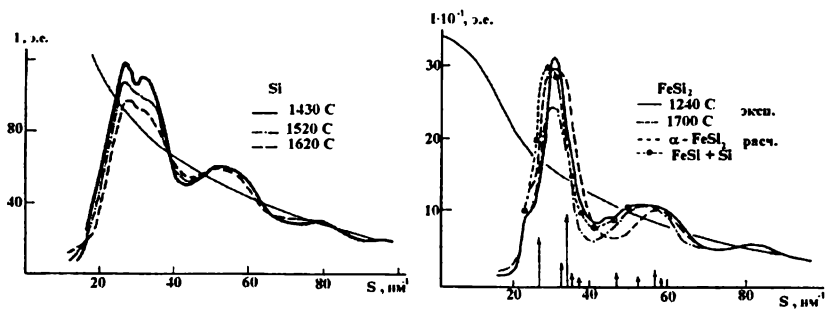


Рис. 4. Кривые интенсивности рассеяния электронов с поверхности расплавленных кремния и интерметаллида FeSi_2 . 1 и 2 максимумы соответствуют рефлексам соединения FeSi_2 . Реализуются модели (расчетные): существования в расплаве $\alpha - \text{FeSi}_2$, либо эвтектики из $\text{FeSi} + \text{Si}$

Накопленный в настоящее время богатый экспериментальный материал неопровержимо свидетельствует о существовании в бинарных расплавах группировок трех типов ближнего упорядочения. Мы полагаем, что при интерпретации структуры этих упорядочений можно говорить не о микрогруппировках из исходных кристаллических решеток, а о композиционном мотиве исходных кристаллических соединений, проявляющихся в близости парциальных координационных чисел и межатомных расстояний.

Так, степень диссоциации таких прочных соединений, как FeSi , Ni_2Si , Pd_2Si , имеющих острый максимум ликвидуса и обладающих

высокой температурой плавления, не превышает 10–20 %, в то время как для соединений типа FeSi_2 , NiSi , PdSi с пологими максимумами и более низкими $T_{\text{пл}}$ она выше (40–70 %). Перегрев расплава FeSi_2 на 400 К над линией ликвидуса практически полностью ликвидирует характерный для него композиционный мотив. В других системах, таких как Pd-Ni , Fe-Ni , обладающих неограниченной растворимостью компонентов, и таких как Al-Mg с ограниченной растворимостью в твердом состоянии при малой концентрации компонента перегрев расплава только на 200–300 К приближает геометрию ближнего упорядочения к упаковке икосаэдрического типа с сохранением незначительных индивидуальных черт.

Таким образом, в бинарном расплаве может сохраняться в некотором интервале температур перегрева, определяемом энергетикой межчастичных сил взаимодействия, композиционный мотив соответствующих кристаллических фаз на диаграмме состояния.

При значительных перегревах как в чистых жидких металлах, так и в сплавах на тепловом фоне может не проявляться специфика энергетики взаимодействия в системе, и ближний порядок, теряя индивидуальные черты, будет близок к икосаэдрической упаковке.

Физико-химический анализ, позволяя судить качественно о структурных особенностях бинарных металлических расплавов, не позволяет рассчитать зависимость интегрального свойства расплава от состава. Для растворов, как и для однокомпонентных систем, широко применяют решеточные модели, рассматривающие статистику распределения частиц по узлам решетки, и ячеечные, которые оценивают свободный объем, занимаемый атомом. Простейшая решеточная модель раствора с молекулами примерно одинакового размера – модель строго регулярных растворов – давно используется металлургами для расчета термодинамических свойств для систем с полной взаимной смешиваемостью или с простой эвтектикой. Для таких растворов избыточные термодинамические функции определяются одним энергетическим параметром, энергией взаимодействия Q и теплота смешения ΔH в этом случае равна:

$$\Delta H = Q x_1 x_2, \quad (6)$$

где x_1 , x_2 – мольные доли компонентов.

Недостатки этой модели более проявляются при описании энтропийных характеристик.

В последние годы широкое распространение получила модель

ассоциированных растворов [8], учитывающая возможные ближние упорядочения атомов в системе и позволяющая рассчитывать свойства смеси из свойств чистых компонентов.

Общая теория модели идеального ассоциированного раствора разработана в предположении, что в жидкости содержатся ассоциаты разного состава и размеров, в том числе и самоассоциаты. В практических же расчетах обычно предполагают наличие в расплаве одиночных атомов исходных компонентов и одного или двух смешанных ассоциатов минимального размера, что связано с необходимостью ограничения небольшим набором параметров модели (констант равновесия), используемых как подгоночные параметры. В таком виде модель позволяет проводить расчеты концентрационных и температурных зависимостей термодинамических характеристик смешения (ΔH , ΔS , ΔG).

В [9,10] разработан вариант модели идеального ассоциированного раствора, учитывающий наличие в расплаве ассоциатов разного размера и формы, в том числе самоассоциатов. Энергия ассоциата рассчитывалась как сумма энергии пар ближайших соседей, что позволило выразить энергетические параметры модели через энергии соответствующих пар. Предполагалось, что ассоциат в жидкости сохраняет локальную геометрию исходного кристалла. Что же касается энтропии, то рассмотрение ограничилось только конфигурационным вкладом, записанным в точечном приближении.

Такой подход позволил, рассматривая ассоциат бесконечного размера как кристалл и сравнивая в точке плавления термодинамический потенциал твердой и жидкой фаз, выразить энергетические параметры модели через температуры плавления соответствующих устойчивых соединений. В таком виде модель позволила расширить круг свойств, обычно рассматриваемых в моделях ассоциированных растворов, за счет характеристик плавления (теплота плавления, энтропия плавления, диаграмма плавкости) и применить модель для рассмотрения однокомпонентных жидкостей и простых эвтектик.

Используется для расчета свойств бинарных металлических расплавов и метод псевдопотенциала. Наибольший прогресс в этой области достигнут благодаря совместному использованию этого метода с термодинамической теорией возмущений, где предложено рассматривать силы притяжения как возмущение относительно сил отталкивания. Тогда потенциальная энергия может быть разбита на 2 части:

$$u = u_0 + u_1, \quad (7)$$

где u_0 – потенциальная энергия невозмущенной системы (системы сравнения), u_1 – возмущение, и далее для свободной энергии получено выражение [11]:

$$F \leq F_0 + \langle u_1 \rangle_0, \quad (8)$$

где F_0 – свободная энергия системы сравнения и $\langle u_1 \rangle_0$ – среднее значение u_1 по системе сравнения

$$\langle u_1 \rangle_0 = f(\varphi_{ij}(r), g_{ij}(r)), \quad (9)$$

где $\varphi_{ij}(r)$ и $g_{ij}(r)$ – парциальные парные потенциалы взаимодействия атомов i и j и парциальные ФРР.

Основная проблема – найти зависимость межчастичного потенциала от состава, которая в явном виде пока никем не дана.

Обычно зависимость $\varphi_{ij}(r)$ от концентрации здесь учитывается через изменение плотности системы.

Однако задача все-таки остается не решенной до конца, так как не известна математическая зависимость парного потенциала от концентрации. Одним из возможных путей получения такой зависимости может быть введение каких-либо модельных представлений (регулярных или ассоциированных растворов, квазихимического приближения и т. п.) непосредственно в формулы, определяющие φ_{ij} .

Другой путь связан с развитием псевдопотенциального подхода, в рамках которого $\varphi_{ij}(r)$ определяются по формуле (5), которую обычно представляют в виде:

$$\varphi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j}{r} + \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^\infty F_{ij}(q) \frac{\sin(qr)}{gr} q^2 dq. \quad (10)$$

Таким образом, $\varphi_{ij}(r)$ является фактически Фурье-образом характеристической функции $F_{ij}(q)$, которая выражается следующим образом:

$$F_{ij}(q) = \frac{\Omega q^2}{8\pi} \omega_i(q) \omega_j(q) (\varepsilon_H(q) - 1) / \varepsilon(q), \quad (11)$$

где $\varepsilon_H(q)$ и $\varepsilon(q)$ – диэлектрические проницаемости, зависящие сложным образом от объема Ω , $\omega_i(q)$ – форм-фактор псевдопотенциала i -го сорта (Фурье-образ псевдопотенциала $W_i(r)$). Таким образом, приходим к логической цепочке для расчета $\varphi_{ij}(r)$:

$$W_i(r), W_j(r) \rightarrow \omega_i(q), \omega_j(q) \rightarrow F_{ij}(q) \rightarrow \Phi_{ij}(r).$$

Понятно, что строго заложить концентрационную зависимость в $\Phi_{ij}(r)$ можно только заложив ее в псевдопотенциал $W(r)$.

Такую зависимость можно заложить в один из параметров МП Анималу-Хейне (физический смысл этого параметра – глубина потенциальной ямы псевдопотенциала) от состава смеси (рис. 5).

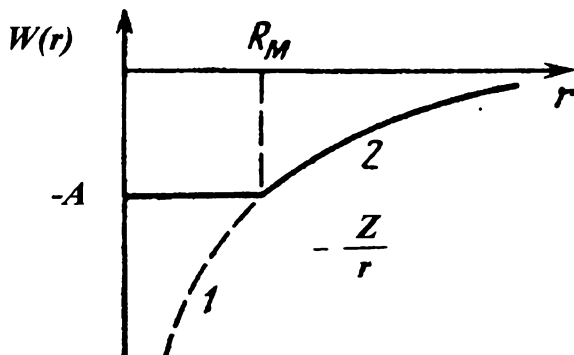


Рис. 5. Кулоновский потенциал (1) и псевдопотенциал (2), переходящий в (1) при $r = R_M$

$$A_{i\text{снл}} = A_i + (E_{F\text{снл}} - E_{Fi}) \frac{\delta A(E)}{\delta E}, \quad (12)$$

где $A_{i\text{снл}}$ – глубина потенциальной ямы компонента i в сплаве, A_i – глубина потенциальной ямы эффективного взаимодействия i -го сорта иона с электроном, $E_{F\text{снл}}$ – энергия Ферми сплава, E_{Fi} – энергия Ферми чистого компонента i , $\frac{\delta A(E)}{\delta E}$ – постоянная величина для каждого элемента.

A_i берутся из литературы, где они были получены при $T = 0$ К. Предложенный подход значительно улучшает расчетные значения термодинамических свойств расплавов щелочных металлов [12].

Перспективным направлением учета концентрационной зависимости в межчастичном парном потенциале в бинарной (или многокомпонентной) металлической системе может стать метод расчета псевдопотенциала из первых принципов с использованием истинных волновых функций электронов проводимости.

В этом случае суммирование межчастичных потенциалов проводится по каждому ядру атома и всем электронам (как остовным, так и проводимости) и его пространственному расположению, и, таким образом, вся концентрационная зависимость оказывается включенной в первопринципный потенциал [13].

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М.: Изд. АН СССР, 1945.
2. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А., Сермягин В. Н. // ДАН СССР. 1975. Т. 222, № 3. С. 641.
3. Lihl F., Nachtigal E., Schwaiger A. // Z. Metallk. 1968. Bd. 59, № 3. S. 213.
4. Филинков Е. С., Крестовников А. Н. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1974. № 9. С. 125.
5. Rausley C. E., Talbot D. E. // Z. Metallk. 1955. Bd. 48, № 5. S. 328.
6. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
7. Бернал Дж. // Успехи химии. 1961. Т. 30, № 10. С. 1312.
8. Пригожин И. Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990.
9. Tkachev N. G., Shunyaev C. Ju., Men A. N. // Phys. Chem. Liquids. 1986. Vol. 15, № 4. P. 271.
10. Шуняев К. Ю., Ватолин Н. А. // ДАН. 1993. Т. 322, № 2. С. 167.
11. Mansoorj G. A., Caufield F. B. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, № 1. P. 4958.
12. Ватолин Н. А., Юрьев А. А., Дубинин Н. Э., Трефилова Т. В. // Докл. РАН. 1999. Т. 367, № 3. С. 353.
13. Крашанинин В. А. // Расплавы. 1999. № 4. С. 3.