

УДК 539.186.3

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Е. Зализняк¹, О. А. Золотов¹

¹Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия
vzalizniak@sfu-kras.ru, ozolot_@mail.ru

PACS 34.20.Cf

Предлагается новый подход к построению потенциала взаимодействия для металлов на основе метода вложенного атома. Из основных принципов квантовой механики задаётся аппроксимация распределения электронной плотности атомов, из которой следует не только парный потенциал взаимодействия, но и конкретный вид функции вложенной энергии. Для описания свойств конкретного металла требуется подобрать только два параметра распределения электронной плотности. Подбор этих параметров осуществляется из условия устойчивости равновесной решётки для экспериментальных значений параметров решётки и с использованием экспериментальных значений энергии связи, энергии образования вакансии и упругих постоянных. Приводятся потенциалы взаимодействия для трёх металлов с различными кристаллическими структурами: Al(ГЦК), Fe(ОЦК) и Mg(ГПУ). Общий вид потенциала имеет простую аналитическую форму и может использоваться для моделирования больших атомных систем в рамках метода молекулярной динамики.

Ключевые слова: потенциал межатомного взаимодействия, метод вложенного атома.

Обозначения

a , c — параметры равновесной кристаллической решётки,
 E_c , E_{vf} — экспериментальные значения энергии связи и энергии образования вакансии,
 c_{11} , c_{12} , c_{44} , B — экспериментальные значения упругих постоянных,
 $E_c^{(a)}$, $E_{vf}^{(a)}$ — вычисленные значения энергии связи и энергии образования вакансии,
 $c_{11}^{(a)}$, $c_{12}^{(a)}$, $c_{44}^{(a)}$, $B^{(a)}$ — вычисленные значения упругих постоянных,
 Q — заряд ядра,
 E_s — поверхностная энергия.

1. Введение

В последние годы компьютерное моделирование приобретает всё большее значение для исследования свойств и поведения различных материалов, в частности, металлов. Наиболее точные результаты даёт моделирование, основанное на принципах квантовой механики. Однако методы, основанные на этих принципах, требуют значительных вычислительных ресурсов для моделирования систем состоящих из большого числа атомов. Для моделирования больших систем часто используются эмпирические потенциалы взаимодействия. Можно выделить следующие основные подходы: метод вложенного атома (EAM) [1, 2], метод, основанный на аппроксимации модели тесной связи [3, 4], потенциал предложенный Эрколеси [5, 6]. С математической точки зрения все эти методы можно представить в единой форме и далее будет использоваться терминология, принятая в методе вложенного атома.

В методе вложенного атома энергия набора атомов есть сумма энергии парных взаимодействий и энергии необходимой для внедрения каждого атома в электронную плотность,

которая создаётся всеми другими атомами. Такое приближение математически формулируется следующим образом

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n=1}^N E_n, \quad E_n = F(\rho_n) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \varphi(r_{nm}), \quad \rho_n = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \rho(r_{nm}), \quad (1)$$

где E_{tot} — энергия системы из N атомов, ρ_n — электронная плотность в точке положения атома n в которую вносят вклад все окружающие атомы, $\rho(r_{nm})$ — вклад электронной плотности от атома m в точке положения атома n , $F(\rho_n)$ — энергия необходимая для того чтобы поместить атом в электронную плотность ρ_n , $\varphi(r_{nm})$ — парный потенциал взаимодействия между атомами n и m , находящимися на расстоянии r_{nm} .

В настоящее время имеется ряд потенциалов взаимодействия, в которых задаются различные функциональные зависимости $\varphi(r)$ и $\rho(r)$ и эти зависимости непосредственно не связаны друг с другом. Такой подход не является физически обоснованным, так как взаимодействие в металлах обуславливается распределением электронной плотности атомов. В данной работе предлагается некоторая аппроксимация распределения электронной плотности атомов $\rho(r)$, из которой следует не только парный потенциал взаимодействия $\varphi(r)$ но и, в основном, вид функции вложенной энергии $F(\rho)$. Приведённые в литературе потенциалы не являются универсальными: каждый конкретный потенциал используется для описания свойств металлов только с определённой кристаллической структурой (например, [7,8] для металлов с ГЦК решёткой, [9-11] для металлов с ГЦК и ОЦК решётками, [12] для металлов с ГЦК и ГПУ решётками, [13] для металлов с ГПУ решёткой). В настоящей работе предлагается подход, который возможно позволит описывать основные свойства большинства металлов.

2. Построение потенциала

Как известно [14], в нерелятивистском приближении волновая функция Ψ многоэлектронного атома удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \Delta \Psi - U \Psi = E \Psi,$$

где потенциальная энергия U есть сумма потенциальных энергий взаимодействия каждого электрона с ядром и их попарного взаимодействия друг с другом, а оператор Лапласа Δ действует в многомерном пространстве координат электронов. Точное решение такой задачи весьма затруднительно, поэтому прибегают к различным приближенным методам [15,16]. Для рассмотрения электростатического взаимодействия атомов используют квазиклассическую модель, где заряд электронов считается «размазанным» вокруг ядра, и подбирают параметры плотности распределения заряда из сравнения с экспериментальными данными. Что же касается выбора вида функции распределения заряда, то здесь обычно авторы руководствуются скорее соображениями удобства аналитической интегрируемости, нежели физическими соображениями (например, [17]). Тем не менее, физические соображения самого общего характера позволяют сделать достаточно хорошие предположения о виде искомой функции.

Рассмотрим атом, в котором в связанном состоянии находится N электронов. Обозначим их полный заряд Q . Тогда функция плотности зарядов электронного облака:

$$\rho(r) = Q \left\langle \int \Psi^2(r_1, \dots, r_{i-1}, r, r_{i+1}, \dots, r_N) dV_1 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_N \right\rangle,$$

где угловые скобки означают усреднение по всем возможным перестановкам \mathbf{r} и \mathbf{r}_i и интегрирование проводится по $3(N-1)$ координатам. В силу полноты одночастичных решений уравнения Шредингера, для связанных состояний многочастичное решение можно представить как сумму произведений различных ортогональных одночастичных решений с соответствующими статистике коэффициентами:

$$\Psi = \sum_i \alpha_i \prod_j \sum_k a_{ijk} \psi_k(r_j),$$

$$\int \left(\sum_k a_{ijk} \psi_k(r_j) \right)^2 dV_j = 1.$$

Тогда для плотности зарядов электронного облака получается выражение вида

$$\rho(r) = Q \sum_i a_i^2 \psi_i^2(r). \quad (2)$$

Самый простой вид функции распределения зарядов — сферически симметричный. Как известно [14], решение уравнение Шредингера для водородоподобного атома в сферических координатах имеет вид

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = D_n^{(l)}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) e^{-\gamma_n r}, \quad (3)$$

где $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники, $D_n^{(l)}(r)$ — полиномы, которые выражаются через обобщённые полиномы Лаггера, n, l, m — квантовые числа и постоянные γ_n находятся из условия существования нетривиальных решений при заданных граничных условиях. Подставляя волновые функции (3) в (2) и усредняя полученное выражение по углам, в силу ортонормированности сферических гармоник получим:

$$\rho(r) = Q \sum_i a_i^2 P_i^2(r) e^{-\alpha_i r}.$$

Здесь учтено, что сумма квадратов полиномов $D_n^{(l)}(r)$ с положительными коэффициентами будет неотрицательным полиномом, который приближаем в виде квадрата некоего полинома $P_i(r)$.

При расчете энергии взаимодействия двух атомов физически интересны достаточно большие расстояния между ними, где основной вклад дают члены с малыми α_i , то есть внешние оболочки атома. Поскольку в дальнейшем мы намерены находить коэффициенты из сравнения расчетных данных и результатов эксперимента, полином следует брать достаточно небольшой степени, чтобы ограничиться разумным количеством подгоночных параметров. Тем более, что степень полинома определяет число его нулей, а после сложения квадратов полиномов $D_n^{(l)}(r)$ различных степеней результирующий полином не будет иметь действительных корней при $r > 0$. Тогда в интересующей нас весьма ограниченной области положительных действительных r , искомый полином может быть с достаточной точностью приближен полиномом много меньшей степени.

Таким образом, вышеизложенное дает основания полагать, что уже функция вида

$$\rho(r) \approx (1 + \beta r)^2 e^{-\alpha r}$$

может быть неплохой аппроксимацией плотности заряда электронного облака. С учетом нормировки, плотность зарядов электронного облака будет иметь вид

$$\rho(r) = \frac{Q\alpha^5}{8\pi(6\alpha\beta + 12\beta^2 + \alpha^2)} (1 + \beta r)^2 e^{-\alpha r}.$$

После интегрирования уравнения Пуассона получим создаваемый такой плотностью потенциал:

$$\Phi(r) = \frac{Q}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2}{r} - \left(\frac{\alpha\beta^2(r^2\alpha^2 + 2r\alpha + 2)}{(6\alpha\beta + 12\beta^2 + \alpha^2)} - \frac{2\alpha\beta(\alpha + 2\beta)(r\alpha + 1)}{(6\alpha\beta + 12\beta^2 + \alpha^2)} + \alpha + \frac{2}{r} \right) e^{-\alpha r} \right),$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Рассмотрим электростатическую энергию взаимодействия двух атомов. Она состоит из энергии взаимодействия двух ядер W_{nn} , энергии взаимодействия их электронных оболочек W_{ss} и энергии взаимодействия ядер с электронными оболочками другого атома W_{ns} :

$$\varphi(r) = W_{nn} + W_{ss} + W_{ns}, \quad (4)$$

$$W_{nn}(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \quad W_{ns}(r) = Q_1 \Phi_2(r) + Q_2 \Phi_1(r),$$

$$W_{ss}(r) = 2\pi \int_0^\infty \left(\int_0^\pi \left(\Phi_1(r') \rho_2 \left(\sqrt{r^2 + (r')^2 - 2r(r') \cos(\theta)} \right) \right) \sin(\theta) d\theta \right) (r')^2 dr' + \\ 2\pi \int_0^\infty \left(\int_0^\pi \left(\Phi_2(r') \rho_1 \left(\sqrt{r^2 + (r')^2 - 2r(r') \cos(\theta)} \right) \right) \sin(\theta) d\theta \right) (r')^2 dr'.$$

Здесь r — расстояние между центрами электронных оболочек атомов, где находятся ядра с зарядами Q_1 и Q_2 . Отметим, что в общем случае разных атомов мы имеем две пары подгоночных параметров α_1, β_1 и α_2, β_2 . С помощью интегрирования можно получить аналитическое выражение для W_{ss} , но оно получается очень громоздким даже для одинаковых атомов и поэтому здесь не приводится.

Очевидно, что при перекрытии электронных облаков квантово-механические эффекты обменного взаимодействия играют существенную роль. Как было уже указано выше, точное аналитическое или полуаналитическое решение такой квантово-механической задачи для общего случая не представляется возможным. Поэтому будем учитывать эти эффекты с помощью подгоночного параметра γ и тогда потенциал парного взаимодействия примет вид

$$\varphi(r) = \gamma (W_{nn} + W_{ss} + W_{ns}).$$

Подставляя аналитическое выражение для W_{ss} в (4) и преобразуя получающееся выражение, потенциал парного взаимодействия для одинаковых атомов можно записать в виде

$$\varphi(r) = \varepsilon \cdot \exp(-\alpha r) \sum_{n=-1}^6 a_n (\alpha r)^n, \\ \varepsilon = \frac{\gamma \alpha Q^2}{4\pi\varepsilon_0},$$

где параметры a_n зависят от α и β :

$$a_{-1} = 1, \\ a_n(\alpha, \beta) = \frac{p_{n+1}(\alpha, \beta)}{p_0(\alpha, \beta)}, n = 0, \dots, 6.$$

Функции p_n , возникающие после преобразования выражения (4), имеют следующий вид:

$$p_0(\alpha, \beta) = (\alpha^2 + 6\alpha\beta + 12\beta^2)^2, \\ p_1(\alpha, \beta) = 0.3125\alpha^4 + 5.125\alpha^3\beta + 31.5\alpha^2\beta^2 + 88.875\alpha\beta^3 + 98.1562\beta^4, \\ p_2(\alpha, \beta) = -0.1875\alpha^4 - 0.875\alpha^3\beta + 1.5\alpha^2\beta^2 + 16.845\alpha\beta^3 + 72\beta^4, \\ p_3(\alpha, \beta) = -0.02\alpha^4 - 0.5\alpha^3\beta - 2.44\alpha^2\beta^2 - 3.875\alpha\beta^3 + 2.125\beta^4, \\ p_4(\alpha, \beta) = -0.04\alpha^3\beta - 0.4375\alpha^2\beta^2 - 1.5\alpha\beta^3 - 1.875\beta^4, \\ p_5(\alpha, \beta) = -0.15\alpha\beta^3 - 0.029\alpha^2\beta^2 - 0.225\beta^4,$$

$$p_6(\alpha, \beta) = -0.008\alpha\beta^3 - 0.01875\beta^4,$$

$$p_7(\alpha, \beta) = -0.00089\beta^4.$$

Из квантово-механических расчётов [7] следует, что функция $F(\rho)$, описывающая энергию вложенного атома, должна удовлетворять следующим свойствам:

- (1) стремиться к нулю, когда электронная плотность стремится к нулю:

$$F(0) = 0, \quad (5)$$

- (2) иметь отрицательное значение, так как она описывает притяжение атомов:

$$F(\rho) < 0, \quad (6)$$

- (3) иметь отрицательный наклон:

$$\frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho) < 0, \quad (7)$$

- (4) иметь положительную кривизну:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\rho) > 0, \quad (8)$$

для характерных электронных плотностей ρ , наблюдаемых в металлах. Функция $F(\rho)$ задавалась в следующем виде

$$F(\rho) = \sum_{n=0}^4 c_n \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^n, \quad (9)$$

где ρ_e — равновесная электронная плотность, а способ определения коэффициентов c_n будет представлен ниже.

3. Параметризация

Таким образом необходимо подобрать только два параметра α и β для того чтобы определить потенциал взаимодействия между атомами металла одного сорта. Рассмотрим идеальный, однородный кристалл при нулевой температуре, тогда все атомы будут эквивалентны. Поэтому мы можем связать начало координат с одним из атомов и переписать (1) в виде

$$E_n = F(\rho_e) + \frac{1}{2} \sum_m \varphi(r_m), \quad (10)$$

$$\rho_e = \sum_m \rho(r_m),$$

где суммирование производится по всем окружающим атомам, которые находятся на расстояниях r_m от начала координат. Эти расстояния определяются типом и параметрами решётки для каждого конкретного металла. Основные свойства твёрдого тела могут быть вычислены из уравнения (10). Условие равновесия решётки имеет вид

$$\frac{1}{2} \sum_m r_m \frac{d\varphi}{dr}(r_m) + \frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho_e) \sum_m r_m \frac{d\rho}{dr}(r_m) = 0, \quad (11)$$

Энергия связи на атом определяется выражением

$$-E_c^{(a)} = \frac{1}{2} \sum_m \varphi(r_m) + F(\rho_e).$$

Энергия образования вакансии приближённо может быть вычислена следующим образом:

$$-E_{vf}^{(a)} = \frac{1}{2} \sum_m \varphi(r_m) - \sum_m [F(\rho_e - \rho(r_m)) - F(\rho_e)] \simeq$$

$$\frac{1}{2} \sum_m \varphi(r_m) + \frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho_e) \sum_m \rho(r_m) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\rho_e) \sum_m \rho^2(r_m).$$

Также можно вычислить упругие постоянные твёрдого тела. Приближённые значения трёх независимых упругих постоянных вычисляются следующим образом:

$$c_{11}^{(a)} = \frac{1}{V_a} \left\{ \frac{1}{2} \sum_m \frac{x_m^4}{r_m^2} \left(\frac{d^2 \varphi}{dr^2}(r_m) - \frac{1}{r_m} \frac{d\varphi}{dr}(r_m) \right) + \right.$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho_e) \sum_m \frac{x_m^4}{r_m^2} \left(\frac{d^2 \rho}{dr^2}(r_m) - \frac{1}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right) + \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\rho_e) \left(\sum_m \frac{x_m^2}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right)^2 \right\},$$

$$c_{12}^{(a)} = \frac{1}{V_a} \left\{ \frac{1}{2} \sum_m \frac{x_m^2 y_m^2}{r_m^2} \left(\frac{d^2 \varphi}{dr^2}(r_m) - \frac{1}{r_m} \frac{d\varphi}{dr}(r_m) \right) + \right.$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho_e) \sum_m \frac{x_m^2 y_m^2}{r_m^2} \left(\frac{d^2 \rho}{dr^2}(r_m) - \frac{1}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right) + \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\rho_e) \left(\sum_m \frac{x_m^2}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right) \left(\sum_m \frac{y_m^2}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right) \right\},$$

$$c_{44}^{(a)} = \frac{1}{V_a} \left\{ \frac{1}{2} \sum_m \frac{x_m^2 y_m^2}{r_m^2} \left(\frac{d^2 \varphi}{dr^2}(r_m) - \frac{1}{r_m} \frac{d\varphi}{dr}(r_m) \right) + \right.$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho_e) \sum_m \frac{x_m^2 y_m^2}{r_m^2} \left(\frac{d^2 \rho}{dr^2}(r_m) - \frac{1}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right) + \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\rho_e) \left(\sum_m \frac{x_m y_m}{r_m} \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right)^2 \right\},$$

где V_a – атомный объём. Тогда приближённое значение модуля всестороннего сжатия равно

$$B^{(a)} = \frac{1}{9V_a} \left\{ \frac{1}{2} \sum_m \left(r_m^2 \frac{d^2 \varphi}{dr^2}(r_m) - r_m \frac{d\varphi}{dr}(r_m) \right) + \right.$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \rho}(\rho_e) \sum_m \left(r_m^2 \frac{d^2 \rho}{dr^2}(r_m) - r_m \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right) + \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2}(\rho_e) \left(\sum_m r_m \frac{d\rho}{dr}(r_m) \right)^2 \right\}.$$

Процедура параметризации состоит из трёх частей:

- (1) для различных пар значений (α, β) вычисляются значения $\gamma, \rho_e, F(\rho_e), F'(\rho_e), F''(\rho_e)$ при которых выполняется условие (11) и

$$(E_c - E_c^{(a)})^2 + (E_{vf} - E_{vf}^{(a)})^2 + (B - B^{(a)})^2 = 0,$$

- (2) определяется множество пар значений (α, β) при которых выполняется условие $\gamma > 0$ и условия (6)-(8) для $\rho = \rho_e$,
- (3) из полученного множества выбирается пара оптимальных значений (α, β) при которых величина

$$\left(c_{11} - c_{11}^{(a)} \right)^2 + \left(c_{12} - c_{12}^{(a)} \right)^2 + \left(c_{44} - c_{44}^{(a)} \right)^2$$

принимает минимальное значение.

Коэффициенты c_n функции вложенной энергии (9) определяются из условия (5), вычисленных значений ρ_e , $F(\rho_e)$, $F'(\rho_e)$, $F''(\rho_e)$ и условия $F'''(2\rho_e) = \delta$. Величина δ подбирается так, чтобы зависимость энергии кристалла E от параметра решётки a^* наилучшим образом приближала уравнение состояния Rose *et al* [18] при $0.8a < a^* < 1.6a$.

При параметризации учитывалось влияние только ближайших атомов, при этом радиус усечения задавался равным $2a$ для ГЦК и ОЦК металлов, и $2c$ для ГПУ металлов. Далее приводятся результаты параметризации для трёх металлов с различными кристаллическими структурами. Значения физических величин, используемых для нахождения параметров α и β для этих металлов, приведены в Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1

Величина	Al(ГЦК)	Fe(ОЦК)	Mg(ГПУ)
a , А	4,05 [19]	2,87 [19]	3,176 [19]
c , А	-	-	5,145 [19]
E_c , эВ	3,34 [19]	4,28 [19]	1,519 [19]
E_{vf} , эВ	0,64 [20]	1,6 [21]	0,58 [22]
B , эВ/А ³	0,451 [23]	1,052 [23]	0,2306 [23]
c_{11} , эВ/А ³	0.6688 [23]	1.4766 [23]	0.3969 [23]
c_{12} , эВ/А ³	0.3813 [23]	0.8486 [23]	0.1644 [23]
c_{44} , эВ/А ³	0.1813 [23]	0.7545 [23]	0.1150 [23]
Q , e	13	26	12

Вычисленные параметры парного потенциала взаимодействия приведены в Таблице 2. Распределение электронной плотности для рассмотренных атомов показано на рис. 1. Зависимость энергии парного взаимодействия двух атомов от расстояния показана на рис. 2. Вычисленные коэффициенты функций $F(\rho)$ приведены в Таблице 3. Зависимость энергии F от безразмерной плотности $\rho^* = \rho/\rho_e$ показана на рис. 3.

ТАБЛИЦА 2. Параметры парного потенциала взаимодействия

Параметр	Al(ГЦК)	Fe(ОЦК)	Mg(ГПУ)
α , 1/А	1.8206	2.1025	1.4798
β , 1/А	-2.452	-2.7959	-3.1749
ε , эВ	4.59254	13.21523	4.77938
a_{-1}	1	1	1
a_0	0.725	0.72551	0.71066
a_1	0.9248	0.93268	0.72737
a_2	0.05880	0.05959	0.03888
a_3	-0.01504	-0.01506	-0.01427
a_4	-1.977305E-03	-1.982755E-03	-1.818449E-03
a_5	-1.954224E-04	-1.963332E-04	-1.692550E-04
a_6	-1.357733E-05	-1.372200E-05	-1.002825E-05

Поверхностная энергия является одним из основных свойств поверхностей металлов. Она может быть вычислена следующим образом:

$$E_s = \frac{1}{S} (E_l(N) - E_b(N)),$$

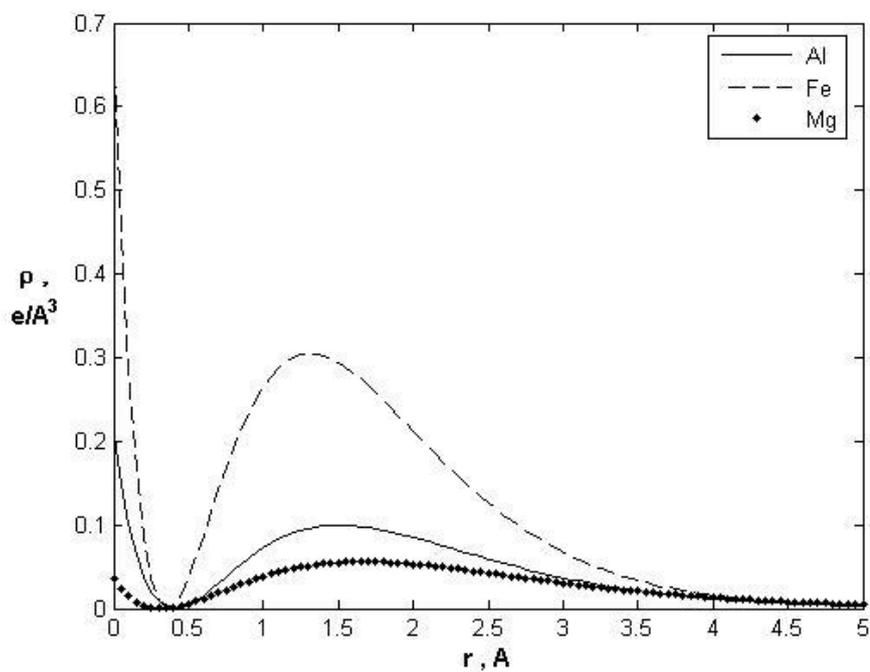


РИС. 1. Распределение электронной плотности атома

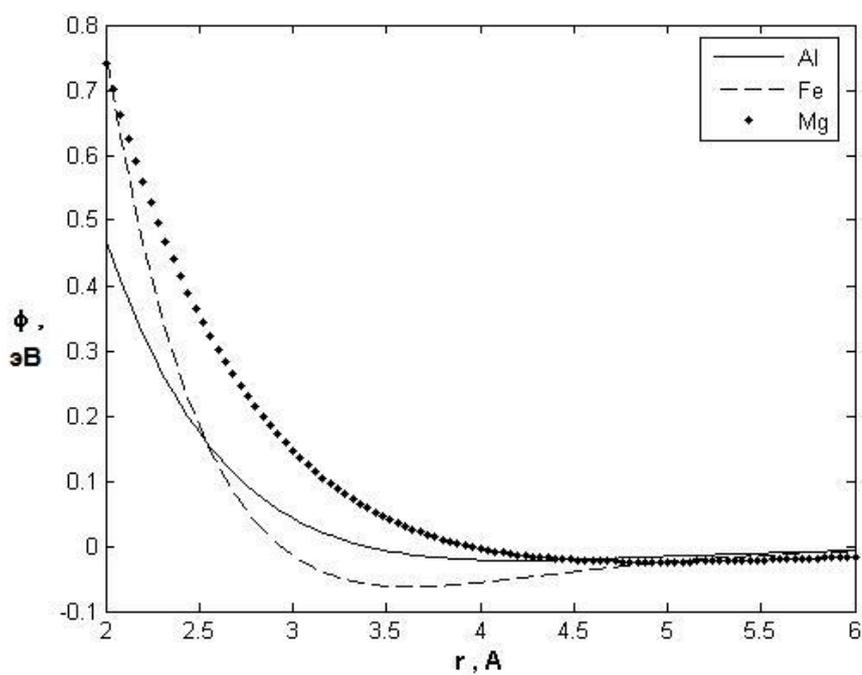
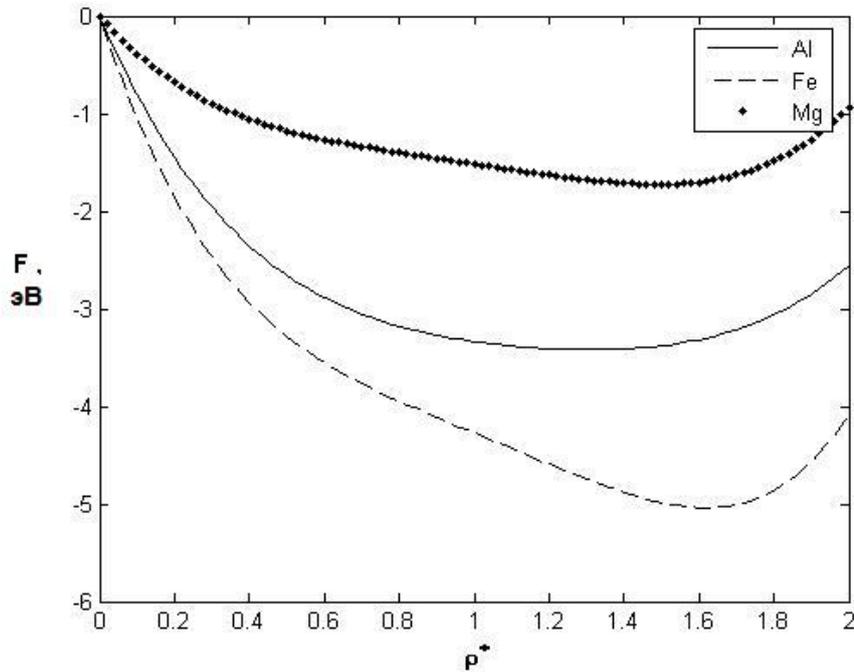


РИС. 2. Зависимость энергии парного взаимодействия от расстояния

РИС. 3. Зависимость энергии F от безразмерной электронной плотностиТАБЛИЦА 3. Параметры функции $F(\rho)$

Параметр	Al(ГЦК)	Fe(ОЦК)	Mg(ГПУ)
$\rho_e, e/\text{Å}^3$	0.67022	1.81908	0.40755
$c_0, \text{эВ}$	-3.337719	-4.27535	-1.51658
$c_1, \text{эВ}$	-0.53775	-1.59524	-0.57753
$c_2, \text{эВ}$	1.01860	1.075809E-03	5.626435E-04
$c_3, \text{эВ}$	-0.73678	-0.44412	1.115650E-01
$c_4, \text{эВ}$	1.04460	2.23491	1.05005

где $E_b(N)$ — энергия N атомов в неограниченном теле, $E_l(N)$ — энергия N атомов в бесконечном слое и S — площадь поверхности слоя содержащего N атомов. Толщина слоя задавалась равной $7a$ для Al и Fe, и $7c$ для Mg.

В Таблице 4 приведено сравнение экспериментальных и вычисленных значений основных параметров металлов. Первая строка соответствует экспериментальным значениям, вторая — вычисленным значениям. Число в круглых скобках означает индекс Миллера поверхности, а символ «*» означает поликристаллическую поверхность.

4. Заключение

В работе предложен потенциал межатомного взаимодействия для чистых металлов. Для определения параметров взаимодействия в конкретном металле требуется подобрать всего два параметра распределения электронной плотности. Это значительно облегчает обобщение предложенного потенциала на случай взаимодействия между атомами различных металлов. В качестве примера приводятся параметры потенциала взаимодействия для

ТАБЛИЦА 4. Вычисленные значения физических параметров

Величина	Al(ГЦК)	Fe(ОЦК)	Mg(ГПУ)
E_c , эВ	3,34 3,34	4,28 4,28	1,519 1,519
E_v^f , эВ	0,64 0,64	1,6 1,6	0,58 0,58
B , эВ/Å ³	0,451 0,451	1,052 1,052	0,2306 0,2306
c_{11} , эВ/Å ³	0.6688 0.6688	1.4766 1.5542	0.3969 0.4000
c_{12} , эВ/Å ³	0.3421 0.3421	0.8486 0.8009	0.1644 0.1624
c_{44} эВ/Å ³	0.1813 0.1816	0.7545 0.6036	0.1150 0.0940
E_s , Дж/м ²	1.28(100)[24], 1.16(*)[20] 1.24(100)	2.48(*) [20] 3.05(100)	0.785(0001) [25] 0.929(0001)

Al, Fe и Mg, которые представляют три основные кристаллические структуры, наблюдаемые в металлах. Наблюдается хорошее соответствие между вычисленными и экспериментальными значениями различных физических параметров металлов. Из процедуры параметризации следует, что вычисленные значения энергии связи, энергии образования вакансии и модуля объёмного сжатия равны экспериментальным значениям этих параметров. Вычисленные значения упругих постоянных c_{11} и c_{12} незначительно отличаются от их экспериментальных значений. Менее точно вычисляются значения упругой постоянной c_{44} для Fe и Mg. Для выбранных металлов предложенный потенциал взаимодействия позволяет довольно точно оценить поверхностную энергию.

Точность описания свойств металлов с помощью предложенного потенциала ограничивается погрешностями самого метода вложенного атома и также зависит от того насколько точно предложенное распределение электронной плотности описывает распределение электронной плотности реального атома.

Приведённая процедура параметризации позволяет определить параметры потенциала, которые дают достаточно точные результаты при моделировании явлений, когда средняя электронная плотность системы атомов близка к равновесной. Применение потенциала с этими параметрами для моделирования явлений, когда ρ/ρ_e мало (например, малые кластеры, процессы напыления) даёт менее точные результаты. В этом случае для определения параметров потенциала следует применять процедуру параметризации, основанную на других условиях (например, имеются обширные данные по длине и энергии связи димеров металлов).

Литература

- [1] Daw M.S. and Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // Phys. Rev. Letters. — 1983. — 50(17). — 1285.
- [2] Daw M.S. and Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. — 1983. — 29. — 6443.
- [3] Finnis M. W. and Sinclair J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals // Phil. Mag. A. — 1984. — 50(1). — 45.
- [4] Sutton A. P. and Chen J. Long-range Finnis–Sinclair potentials // Phil. Mag. Letters. — 1990. — 61(3). — 139.

- [5] Ercolessi F., Tosatti E. and Parrinelo M. Au (100) surface reconstruction // *Phys. Rev. Letters*. — 1986. — 57(6). — 719.
- [6] Ercolessi F., Parrinelo M. and Tosatti E. Simulation of gold in the glue model // *Phil. Mag. A*. — 1988. — 58(1). — 213.
- [7] Foiles S.M., Baskes M.I. and Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Phys Rev B*. — 1986. — 33(12). — 7983.
- [8] Johnson R.A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals // *Phys Rev B*. — 1988. — 37(8). — 3924.
- [9] Doyama M., Kogure Y., Embedded atom potentials in fcc and bcc metals // *Comput. Mater. Science*. — 1999. — 14(1–4), 80.
- [10] Dai X.D., Kong Y., Li L.H. and Lin B.X. Extended Finnis-Sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys // *J. Phys.: Condensed Matter*. — 2006. — 18. — 4527.
- [11] Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. — 2001. — 153(3). — 239.
- [12] Cleri F. and Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B*. — 1993. — 48(1). — 22.
- [13] Shunling Chen, Jincheng Xu, Hongsheng Zhang, A new scheme of many-body potentials for hcp metals // *Comput. Mater. Science*. — 2004. — 29. — 428.
- [14] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. — М.: Наука, 1989.
- [15] Фок В.А., Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
- [16] Jones R.O. and Gunnarsson O. The density functional formalism, its application and prospects // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — 61(3). — 689-746.
- [17] Баранов М.А., Дятлова И.В., Бумажникова К.Н., Бразовский В.Е., Электростатическое приближение и его применение к описанию устойчивости многокомпонентных металлических соединений // *Горизонты Образования. Научно-Образовательный Журнал АлтГТУ*. — 2003. — 5. — 26-44.
- [18] Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J. Universal features of the equation of state of metals // *Phys. Rev. B*. — 1984. — 29. — 2963–2969.
- [19] Kittel C. *Introduction to solid state physics*. — New York : Wiley, 1996.
- [20] de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. *Cohesion in metals*. — Amsterdam: North Holland, 1988.
- [21] Puska M. and Nieminen R.M. In: *Density functional methods in chemistry and materials science*. — New York: Wiley, 1997.
- [22] Doyama M. and Koehler J.S. The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure and liquid metals // *Acta Metall.* — 1976. — 24(9). — 871-879.
- [23] Simmons R.O. and Wang H. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. — Cambridge MA: MIT Press, 1977.
- [24] Jacobs P.W.M., Zhukovskii Yu.F., Mastrikov Yu., Shunin Yu.N. Bulk and surface properties of metallic aluminium: DFT simulations // *Computer Modelling & New Technologies*. — 2002. — 6(1). — 7-28.
- [25] Tyson W.R. and Miller W.A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements // *Surface Science*. — 1977. — 62(1). — 267.