

УДК 539.186.3

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛАХ ИМЕЮЩИХ ОБЪЁМНО-ЦЕНТРИРОВАННУЮ КУБИЧЕСКУЮ РЕШЁТКУ

В. Е. Зализняк

Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

vzalizniak@sfu-kras.ru

PACS 34.20.Cf

Приводятся параметры потенциала взаимодействия для 10 металлов имеющих при нормальных условиях ОЦК решётку. Потенциал взаимодействия построен на основе метода внедрённого атома (В.Е. Зализняк, О.А. Золотов, Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2012, 3(1), 76). Подбор параметров потенциала взаимодействия осуществляется из условия устойчивости равновесной решётки для экспериментальных значений параметров решётки и с использованием экспериментальных значений энергии связи, энергии образования вакансии и упругих постоянных.

Ключевые слова: потенциал межатомного взаимодействия, метод внедрённого атома.

Обозначения

a — параметр равновесной кристаллической решётки,
 E_c, E_{vf} — энергия связи и энергия образования вакансии,
 B — модуль объёмного сжатия,
 c_{11}, c_{12}, c_{44} — упругие постоянные кристалла.

1. Введение

Популярным методом построения эмпирических потенциалов взаимодействия в металлах является метод внедрённого атома (ЕАМ). Основные идеи этого метода изложены в работах [1, 2]. Часто для описания взаимодействия в металлах имеющих ОЦК решётку используется потенциал FS (Finnis-Sinclair potential) [3], который параметризован для шести металлов: Fe, V, Mo, Nb, Ta, W. Недавно был предложен потенциал для щелочных металлов [4]. Также были разработаны потенциалы и для отдельных металлов: Nb [5], Cr [6] и Fe [7]. В методе внедрённого 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

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

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} .

2. Потенциал взаимодействия

В работе [8] была предложена следующая аппроксимация плотности заряда электронного облака:

$$\rho(r) = \rho_0(1 + \beta r)^2 e^{-\alpha r}, \quad (1)$$

где α и β — параметры распределения заряда. Потенциал парного взаимодействия строится на основе электростатического взаимодействия двух атомов с приведённой выше плотностью заряда электронного облака и имеет вид [8]

$$\varphi(r) = \varepsilon \cdot \exp(-\alpha r) \sum_{n=-1}^6 a_n (\alpha r)^n, \quad (2)$$

где параметры a_n зависят от α и β . Функция $F(\rho)$ задавалась в следующем виде

$$F(\rho) = \sum_{n=0}^4 c_n \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^n, \quad (3)$$

где ρ_e — равновесная электронная плотность.

3. Результаты параметризации

Для того чтобы определить потенциал взаимодействия между атомами металла одного сорта необходимо подобрать только два параметра α и β . Из процедуры параметризации [8] следует, что параметр равновесной решётки, значения энергии связи, энергии образования вакансии и модуля объёмного воспроизводства точно. При параметризации учитывалось влияние только ближайших атомов, при этом радиус усечения задавался равным $2a$.

Далее приводятся результаты параметризации для десяти металлов имеющих ОЦК решётку при нормальных условиях. Значения физических величин, используемых для нахождения параметров α и β для этих металлов, приведены в Таблице 1. Параметры функции распределения электронной плотности приведены в Таблице 2. Таблицы 3 и 4 содержат параметры парного потенциала взаимодействия. Коэффициенты функций $F(\rho)$ приведены в Таблицах 5 и 6.

ТАБЛИЦА 1

	a , Å	E_c , eV	E_{vf} , eV	B , eV/Å ³	c_{11} , eV/Å ³	c_{12} , eV/Å ³	c_{44} , eV/Å ³
Li	3,51 [9]	1,65 [9]	0,34 [10]	0,081 [18]	0,09 [18]	0,076 [18]	0,067 [18]
Na	4,29 [9]	1,13 [9]	0,39 [11]	0,045 [19]	0,052 [19]	0,042 [19]	0,032 [19]
K	5,34 [9]	0,94 [9]	0,39 [12]	0,023 [20]	0,026 [20]	0,021 [20]	0,018 [20]
V	3,03 [9]	5,31 [9]	2,10 [13]	0,97 [21]	1,427 [21]	0,743 [21]	0,277 [21]
Cr	2,84 [9]	4,10 [9]	2,20 [14]	1,01 [22]	2,185 [22]	0,423 [22]	0,630 [22]
Fe	2,87 [9]	4,28 [9]	1,60 [15]	1,04 [21]	1,440 [21]	0,84 [21]	0,726 [21]
Nb	3,30 [9]	7,57 [9]	2,75 [16]	1,02 [21]	1,50 [21]	0,784 [21]	0,176 [21]
Mo	3,147 [9]	6,82 [9]	3,10 [16]	1,62 [21]	2,89 [21]	0,985 [21]	0,680 [21]
Ta	3,30 [9]	8,10 [9]	2,18 [3]	1,25 [23]	1,66 [23]	0,987 [23]	0,545 [23]
W	3,16 [9]	8,90 [9]	3,95 [17]	1,937 [21]	3,26 [21]	1,276 [21]	1,020 [21]

ТАБЛИЦА 2. Параметры функции распределения электронной плотности

	α , 1/Å	β , 1/Å	ρ_0 , e/Å ³
Li	1.3741	12.3400	0.0003
Na	0.9492	0.9872	0.0185
K	0.9388	-14.0020	0.0002
V	1.4807	3.4820	0.0365
Cr	1.9612	-4.1890	0.1678
Fe	2.0645	-3.0010	0.5162
Nb	1.0430	0.4320	0.3339
Mo	1.8801	-2.7450	0.6233
Ta	1.8775	-2.2190	1.8014
W	1.9080	-2.5400	1.4323

ТАБЛИЦА 3. Параметры парного потенциала взаимодействия

	Li	Na	K	V	Cr
ε , eV	1.6338	1.5319	2.2685	8.4994	14.2185
a_{-1}	1	1	1	1	1
a_0	0.6745	0.6226	0.6859	0.6545	0.7108
a_1	0.4595	0.2537	0.5265	0.3657	0.7286
a_2	1.03397E-02	-1.2357E-02	1.7636E-02	-1.4538E-05	3.9014E-02
a_3	-1.2734E-02	-1.0752E-02	-1.3196E-02	-1.1957E-02	-1.4280E-02
a_4	-1.5054E-03	-1.1333E-03	-1.5977E-03	-1.3547E-03	-1.8196E-03
a_5	-1.2215E-04	-7.5668E-05	-1.3531E-04	-1.0206E-04	-1.6944E-04
a_6	-5.5350E-06	-2.5469E-06	-6.6116E-06	-4.1006E-06	-1.0051E-05

ТАБЛИЦА 4. Параметры парного потенциала взаимодействия

	Fe	Nb	Mo	Ta	W
ε , eV	12.7692	6.3981	20.2139	17.5124	30.1879
a_{-1}	1	1	1	1	1
a_0	0.7225	0.5545	0.7224	0.7294	0.7255
a_1	0.8810	9.8373E-02	0.8787	1.0154	0.9320
a_2	5.4477E-02	-2.7933E-02	5.4244E-02	6.7676E-02	5.9530E-02
a_3	-1.4891E-02	-8.2447E-03	-1.4882E-02	-1.5333E-02	-1.5067E-02
a_4	-1.9459E-03	-7.2414E-04	-1.9442E-03	-2.0365E-03	-1.9823E-03
a_5	-1.9019E-04	-3.6451E-05	-1.8990E-04	-2.0530E-04	-1.9626E-04
a_6	-1.2778E-05	-8.5227E-07	-1.2735E-05	-1.5251E-05	-1.3710E-05

ТАБЛИЦА 5. Параметры функции $F(\rho)$

	Li	Na	K	V	Cr
$\rho_e, \text{e}/\text{A}^3$	0.1163	0.2262	0.2102	1.3742	1.7591
c_0, eV	-1.6457	-1.1292	-0.9396	-5.3075	-4.0968
c_1, eV	-0.2957	-0.3890	-0.3896	-1.8050	-1.9960
c_2, eV	2.4344E-04	2.5376E-03	2.4749E-04	3.9380	2.1053
c_3, eV	-0.8247	-0.2078	-0.1210	0.4088	0.3708
c_4, eV	0.5251	0.5298	0.4287	-2.6673E-02	0.3663

В Таблице 7 приведено сравнение экспериментальных и вычисленных значений упругих постоянных металлов. Первая строка соответствует экспериментальным значениям, вторая – вычисленным значениям. Измерение упругих постоянных проводилось при температуре $< 100 \text{ K}$, погрешность измерений не превышала 1%. Наблюдается хорошее соответствие между вычисленными и экспериментальными значениями упругих постоянных c_{11} и c_{12} для всех металлов, кроме калия. Различие между вычисленными и экспериментальными значениями упругой постоянной c_{44} несколько больше. При этом относительная погрешность определения постоянной c_{44} не превышает 8%, исключая Li, Na, K и Fe.

ТАБЛИЦА 6. Параметры функции $F(\rho)$

	Fe	Nb	Mo	Ta	W
$\rho_e, \text{e}/\text{A}^3$	1.8271	1.7488	2.2401	3.3355	3.8809
c_0, eV	-4.2754	-7.5695	-6.8180	-8.0983	-8.897501
c_1, eV	-1.5941	-2.1397	-2.5389	-2.0207	-3.662787
c_2, eV	0.0121	10.0992	5.4617	1.4612	2.721835
c_3, eV	-0.4083	1.9908	1.1016	-1.3857	0.3652
c_4, eV	2.2608	-2.6786	-8.1063E-02	3.2307	2.8781

В Таблице 8 приведены значения упругих постоянных и энергии образования вакансии, вычисленные с помощью потенциала FS в сравнении с экспериментальными данными которые использовались для нахождения параметров потенциала. Первая строка соответствует экспериментальным значениям, вторая – вычисленным значениям. Параметры потенциала FS приведены только для шести металлов [3]: Fe, V, Mo, Nb, Ta, W. Погрешность определения упругих постоянных с помощью потенциалов (1–3) и FS приблизительно равна. Вычисленное с использованием потенциала FS значение энергии образования вакансии для некоторых металлов может значительно отличаться от экспериментальных значений, даже учитывая тот факт, что погрешность определения этой величины в эксперименте может достигать 10%.

ТАБЛИЦА 7. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений упругих постоянных

	c_{11} , eV/Å ³	c_{12} , eV/Å ³	c_{44} , eV/Å ³
Li	0,090 0,096	0,076 0,073	0,067 0,040
Na	0,052 0,052	0,042 0,042	0,032 0,019
K	0,026 0,038	0,021 0,015	0,018 0,014
V	1,427 1,428	0,743 0,741	0,277 0,300
Cr	2,185 2,185	0,423 0,423	0,630 0,635
Fe	1,440 1,486	0,84 0,82	0,726 0,580
Nb	1,50 1,50	0,784 0,780	0,176 0,185
Mo	2,89 2,896	0,985 0,982	0,680 0,691
Ta	1,66 1,66	0,987 1,040	0,545 0,539
W	3,26 3,23	1,276 1,292	1,02 1,03

ТАБЛИЦА 8. Сравнение экспериментальных и вычисленных с помощью потенциала FS [3] значений упругих постоянных и энергии образования вакансии

	c_{11} , Mbar	c_{12} , Mbar	c_{44} , Mbar	E_{vf} , eV
V	2,29 2,24	1,21 1,175	0,444 0,448	2,20 2,123
Fe	2,26 2,263	1,40 1,406	1,16 1,155	1,79 1,861
Nb	2,47 2,47	1,35 1,347	0,287 0,287	2,75 2,746
Mo	4,637 4,631	1,578 1,589	1,092 1,087	3,10 2,555
Ta	2,663 2,308	1,582 1,435	0,874 0,913	2,18 2,905
W	5,32 5,308	2,049 2,058	1,631 1,626	3,95 3,707

Литература

- [1] Daw M.S. and Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. // *Phys. Rev. Letters.* — 1983. — V.50, №17. — P. 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. — V.29. — P. 6443.
- [3] 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. — V.18. — P. 4527.
- [4] Wilson R.B. and Riffe D.M. An embedded-atom-method model for alkali-metal vibrations. // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — V.24. — P. 335401.
- [5] Fellingner M.R., Park H. and Wilkins J.W. Force-matched embedded-atom method potential for niobium. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V.81. — P. 144119.
- [6] Lin Z., Johnson R.A. and Zhigilei L.V. Computational study of the generation of crystal defects in a bcc metal target irradiated by short laser pulses. // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V.77. — P. 214108.
- [7] Chamati H., Papanicolaou N.I., Mishin Y., D.A. Papaconstantopoulos. Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(1 0 0). // *Surface Science.* — 2006. — V.600, №9. — P. 1793.
- [8] Зализняк В.Е., Золотов О.А. Универсальный потенциал взаимодействия для чистых металлов // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — V.3, №1. — С. 76-86.
- [9] Kittel C. *Introduction to solid state physics.* — New York: Wiley, 1996.
- [10] Feder R. Equilibrium defect concentration in crystalline lithium. // *Phys. Rev. B.* — 1970. — V.2, №4. — P. 828.
- [11] Feder R. and Charbneau H. P. Equilibrium defect concentration in crystalline sodium. // *Phys. Rev.* — 1966. — V.149, №2. — P. 464.
- [12] MacDonald D. K. C. Self-diffusion in the alkali metals. // *J. Chem. Phys.* — 1953. — V.21, №1. — P. 177.
- [13] Janot C., George B. and Delcroix P. Point defects in vanadium investigated by Mossbauer spectroscopy and positron annihilation. // *J. Phys. F: Met. Phys.* — 1982. — V.12, №1. — P. 47.
- [14] Schultz H. and Ehrhart P. In *Atomic defects in metals*, Landolt-Bornstein, New series, Group III Springer, Berlin, 1991.
- [15] Puska M. and Nieminen R.M. In: *Density functional methods in chemistry and materials science.* — New York: Wiley, 1997.
- [16] Maier K., Peo M., Saile B., Shaefer H. E. and Seeger A. High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals. // *Phil. Mag. A.* — 1979. — V.40, №5. — P. 701.
- [17] Lee B. J., Baskes M. I., Kim H. and Cho Y. K. Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals. // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V.64, №18. — P. 184102.
- [18] Felice R. A., Trivisonno J. and Shuele D. E. Temperature and pressure dependence of the single-crystal elastic constants of ⁶Li and natural lithium. // *Phys. Rev. B.* — 1977. — V.16, №12. — P. 5173.
- [19] Martinson R. H. Variation of the elastic constants of sodium with temperature and pressure. // *Phys. Rev.* — 1969. — V.178, №3. — P. 902.
- [20] Marquardt W. R., Trivisonno J. Low temperature elastic constants of potassium. // *J Phys and Chem. Solids.* — 1965. — V.26, №2. — P. 273.
- [21] Ledbetter H. and Kim S. Monocrystal elastic constants and derived properties of the cubic and the hexagonal elements: in *Handbook of elastic properties of solids, liquids, and gases*, V.2, Academic Press, 2001.
- [22] Bolef D. I. and de Klark J. Anomalies in the elastic constants and thermal expansion of chromium single crystals. // *Phys. Rev.* — 1963. — V.129, №3. — P. 1063.
- [23] Lide D. R. *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton Fl, CRC Press, 2000.