

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ МЕЖАТОМНЫХ, МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ I

М.Д. Старостенков, М.Б. Кондратенко, Н.Б. Холодова,
Г.М. Полетаев (*г. Барнаул, Россия*)

В задачах компьютерного моделирования одним из важнейших факторов является задание наиболее адекватного описания межатомных, межмолекулярных связей с целью исследования структурно-энергетических превращений, имеющих место при различных типах внешних воздействий. Наиболее точно подобные задачи могут быть решены с использованием строгих квантово-механических методов расчета.

Для металлических систем в общем случае энергия кристалла может быть задана суммой вкладов

$$E = E_c + E_e, \quad (1)$$

где E_c – энергия парных межатомных связей (в последнее время предпринимаются попытки учета тройных и более взаимодействий атомов [1]). Второе слагаемое обычно отождествляется с энергией электронов проводимости [1-4].

В теориях, основанных на учете перераспределения электронов проводимости, первая составляющая в уравнении (1) считается равной нулю, и все изменения в энергии материала при внешнем воздействии отождествляются со вторым членом уравнения (1) [5]. Такой подход ограничен исследованием только энергетических параметров системы и не позволяет описывать изменение структурных характеристик материала. Появившаяся в шестидесятые годы теория псевдопотенциала включала учет обоих вкладов в уравнение (1).

Теория псевдопотенциала основывается на трех базовых положениях [6]: используется приближение самосогласованного поля, электронные состояния внутренних оболочек атомов локализованы, для расчетов энергии в зоне проводимости используется теория возмущения.

Фактически в таком приближении могут быть исследованы структурно-энергетические свойства только простых металлов. Во втором порядке теории возмущения полная энергия, приходящаяся на один ион, представляется в виде суммы вкладов:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + E_3, \quad (2)$$

где E_0 – энергия свободных электронов; E_1 – энергия взаимодействия, обусловленная

отличием модельного псевдопотенциала от кулоновского; третье слагаемое E_2 – электростатическая составляющая энергии, выражающаяся через постоянную Моделунга; E_3 – энергия зонной структуры, структурно зависящая часть кинетической и потенциальной энергии валентных электронов. Первые два слагаемых в соотношении (2) не зависят от положения ионов и характеризуют объемный вклад в энергию кристалла. Третье слагаемое слабо зависит от атомной конфигурации системы [7]. Основной вклад в конфигурационную энергию вносит параметр E_{BS} , который можно связать с косвенным взаимодействием между ионами [6]. Группируя все вклады, выражение (2) можно привести к виду:

$$E = F(V) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j} \varphi(r_{ij}, V), \quad (3)$$

где $F(V)$ – часть энергии, зависящая только от объема системы. Второе слагаемое определяет конфигурационную энергию. Первая часть в выражении (3) может представляться как учет энергии многочастичного взаимодействия и слабо зависит от конкретной локальной атомной конфигурации. Подобный подход применим только для идеальных кристаллов. При наличии атомных смещений требуется учитывать более высокие порядки теории возмущения. При моделировании с использованием выражения (3) возникают определенные трудности, так как неясно определение объема, локализованного вблизи различного типа дефектов. Для системы материальных точек (атомов) должно выполняться соотношение Хуанга [8,9]:

$$H_{ijkl} = \frac{1}{2} (C_{ikjl} + C_{iljk}), \quad (4)$$

где H_{ijkl} – компоненты тензора Хуанга, C_{ijkl} – компоненты тензора модулей упругости. Согласно [10], условие Хуанга показывает, что потенциал парного взаимодействия нельзя ввести так, чтобы решеточная модель описывала систему адекватно с уравнением (3). Это согласуется с представлениями электронной теории металлов: зависящая от объема составляющая энергии представляет собой энергию многочастичного взаимодейст-

вия и слабо зависит от деталей атомных конфигураций [11]. Применение эффективных потенциалов в форме:

$$E = F(V) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}), \quad (5)$$

не изменяет проблему. Эффективные потенциалы зависят от объема, что значительно снижает возможность их использования при моделировании дефектных структур. Вследствие перераспределения электронной концентрации вблизи дефектов происходит изменение энергии образования дефектов. Такое изменение может быть оценено путем объединения метода псевдопотенциалов с теорией функционала электронной плотности [12]. В этом случае потенциальная энергия системы N ионов с неоднородной концентрацией $n(R)$ представляется в виде функционала. В локальной форме такое выражение представляется в виде

$$E = \sum_{i=1}^N F(n(\vec{R}_i)) + \frac{1}{2} \sum \varphi(R_{ij}, \Omega_i), \quad (6)$$

где Ω_i – средний объем на ион i . Основная проблема данного метода заключается в вычислении объемов Ω_i .

Объемно-зависящий вклад в энергию кристалла аппроксимируется «давлением» и релаксированным объемом кристалла на дефекте. Такой метод позволяет согласовать параметры потенциалов межатомного взаимодействия с состоянием решетки, локализованным вблизи дефектов. «Давление» в решетке моделируется приложением к поверхности кристаллита дополнительных сил. Условие равновесия по решетке выражается следующим соотношением [13]:

$$P_0 + \frac{1}{2\Omega_0} \sum_m (r_i^m)^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} / r_m = 0, \quad (7)$$

где $\varphi(r)$ – потенциал парного межатомного взаимодействия; r_m , r_i^m – модуль радиус-вектора и его проекции на ось i (суммирование ведется по всем взаимодействующим соседям); Ω_0 – объем, приходящийся на один атом; P_0 – постоянная, характеризующая дополнительное давление, требуемое для поддержания равновесия в расчетном блоке кристалла. Расчет парных потенциалов осуществляется путем подгонки по экспериментальным значениям упругих модулей, исходя из соотношений (8), (9), (10) с учетом экспериментальных значений равновесного параметра решетки, энергии образования вакансий, энергии сублимации и энергии образования дефекта упаковки.

$$C_{11} = \frac{1}{2\Omega_0} \sum_m \left(\frac{1}{r^m}\right)^2 \left(\frac{d^2\varphi(r^m)}{dr^2} - \frac{d\varphi(r^m)}{dr} / r^m\right) (r_1^m)^4 - P_0 + P_2; \quad (8)$$

$$C_{12} = \frac{1}{2\Omega_0} \sum_m \left(\frac{1}{r^m}\right)^2 \left(\frac{d^2\varphi(r^m)}{dr^2} - \frac{d\varphi(r^m)}{dr} / r^m\right) (r_1^m)^2 (r_2^m)^2 + P_0 + P_2; \quad (9)$$

$$C_{44} = \frac{1}{2\Omega_0} \sum_m \left(\frac{1}{r^m}\right)^2 \left(\frac{d^2\varphi(r^m)}{dr^2} - \frac{d\varphi(r^m)}{dr} / r^m\right) (r_1^m)^2 (r_2^m)^2 - P_0. \quad (10)$$

Константы P_0 и P_2 характеризуют объемно-зависимый вклад в энергию кристалла.

В работе [14] для описания межатомных связей в металлах и сплавах с ГЦК решеткой энергия кристалла выражается соотношением:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \varphi(r_i) + U_0 + U_1 \left(\frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0}\right) + U_2 \left(\frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0}\right)^2. \quad (11)$$

В свою очередь

$$\varphi(r_i) = B_4 r^{-4} + B_0 + B_1 r + B_2 r^2 + B_3 r^3, \quad \text{при } r \leq r_A \text{ и} \\ \varphi(r_i) = 0, \quad (12)$$

при $r > r_A$, где r_A – радиус обрезания потенциала, расположенный на половине расстояния между третьей и четвертой координационными сферами. Параметры $\{U_j\}$, $\{B_j\}$ находятся путем решения системы уравнений:

$$E(\Omega_0) = -U_c;$$

$$\frac{\partial E(\Omega_0)}{\partial \varepsilon_{12}} = 0;$$

$$C_{11} = \frac{1}{\Omega_0} \frac{\partial^2 E(\Omega_0)}{\partial \varepsilon_{11}^2};$$

$$C_{12} = \frac{1}{\Omega_0} \frac{\partial^2 E(\Omega_0)}{\partial \varepsilon_{11} \partial \varepsilon_{12}};$$

$$C_{44} = \frac{1}{\Omega_0} \frac{\partial^2 E(\Omega_0)}{\partial \varepsilon_{12}^2},$$

$$\varphi(r_A) = \varphi'(r_A) = 0, \quad (13)$$

где U_c – энергия сублимации, $\{\varepsilon_{ij}\}$ – деформации.

Приведенные выше два последних метода построения потенциалов фактически делают попытку учета вклада многочастичного взаимодействия. При этом непосредственно перераспределение электронной плотности не учитывается.

В [15] предложена эмпирическая процедура построения многочастичного потенциала, учитывающая конфигурационную энергию d-электронов. Полная энергия данной модели представляется в виде суммы парных и многочастичных вкладов, приходящихся на один атом:

$$U_N = -Af(\rho); \quad \rho_i = \sum_j \Phi(R_{ij}), \quad (14)$$

где A – положительная константа.

Функция Φ может иметь различные интерпретации; ρ_i – мера локальной плотности состояний на узле i . Модули упругости C_{11} , C_{12} и C_{44} в данном приближении записываются в виде:

$$C_{11} = \frac{1}{2\Omega} \sum_m \left\{ \frac{(\varphi''(r_m) - \varphi'(r_m)/r_m)}{r_m^2 (x_1^m)^2 (x_1^m)^2} \right\} - \frac{A}{\Omega} f'(\rho) \sum_m \left\{ \frac{(\Phi''(r_m) - \Phi'(r_m)/r_m)}{r_m^2 (x_1^m)^2 (x_2^m)^2} \right\} - P_c - P_0; \quad (15)$$

$$C_{12} = \frac{1}{2\Omega} \sum_m \left\{ \frac{(\varphi''(r_m) - \varphi'(r_m)/r_m)}{r_m^2 (x_1^m)^2 (x_2^m)^2} \right\} - \frac{A}{\Omega} f'(\rho) \sum_m \left\{ \frac{(\Phi''(r_m) - \Phi'(r_m)/r_m)}{r_m^2 (x_1^m)^2 (x_2^m)^2} \right\} - P_c + P_0; \quad (16)$$

$$C_{44} = \frac{1}{2\Omega} \sum_m \left\{ \frac{(\varphi''(r_m) - \varphi'(r_m)/r_m)}{r_m^2 (x_1^m)^2 (x_2^m)^2} \right\} - \frac{A}{\Omega} f'(\rho) \sum_m \left\{ \frac{(\Phi''(r_m) - \Phi'(r_m)/r_m)}{r_m^2 (x_1^m)^2 (x_2^m)^2} \right\} - P_0. \quad (17)$$

В выражениях (15)-(17) функция плотности ρ представляется в виде:

$$\rho_c = \frac{A}{\Omega} \left(\sum_m \Phi'(r_m) x_1^m x_1^m \right)^2 f''(\rho), \quad (18)$$

x_1^m – проекция радиус-вектора атома m .

Подобный подход позволяет описать отклонения модулей упругости от соотношения Коши

$$C_{12} = C_{44}. \quad (19)$$

Однако процедура построения данного потенциала не учитывает одночастичный вклад в энергию связи. Для учета одночастичного вклада достаточно включить в энергию связи член, зависящий от объема. В этом случае энергия связи, приходящаяся на один атом, выражается в виде [16]:

$$E = P_0 \Omega + \frac{1}{2} \sum_i \varphi(r_i) + U_N. \quad (20)$$

Первое слагаемое отражает одночастичный вклад в энергию связи: Ω – атомный объем, P_0 – подгоночный параметр, U_N – энергия многочастичных взаимодействий на атом.

Главные трудности в применении эффективных парных потенциалов связаны с отсутствием простой процедуры расчета перераспределения электронной плотности применительно к произвольной атомной конфигурации. Реализация в практике упомянутых методов описания межатомных взаимодействий ограничивается значительными вычислительными трудностями, связанными с необходимостью корректного учета объемно-зависящего вклада непосредственно в области кристаллита, примыкающей к дефекту [13-17], в большой степени усложняющими процессы поиска атомной конфигурации кристаллической решетки с дефектом, отвечающей минимуму внутренней энергии системы. Пренебрежение упомянутыми факторами приводит к тому, что практически любой тип дефекта является центром деформации расширения из-за особенностей, заложенных в потенциалах, что не всегда отражает реальную ситуацию. Из рисунка 1 видно, что энергия связи пар атомов в первой координационной сфере чаще всего положительна, что приводит к локальному расширению окружения дефекта.

Применение эффективных парных потенциалов при исследовании структурно-энергетических превращений в кристаллических и нанокристаллических материалах имеет определенные ограничения. Прежде всего при высоких температурах при использовании метода молекулярной динамики происходит динамическое перераспределение локального объема вблизи каждого атома. Подобные изменения необходимо каждый раз учитывать в параметрах потенциальных функций, что является трудноразрешимой проблемой, так как при процессах термоактивации исследуемая система теряет элементы симметрии, характерные для кристалла при низких температурах. Поэтому применение подобных потенциалов, учитывающих объ-

емные, многочастичные вклады, при использовании метода молекулярной динамики ограничено низкими температурами. Либо компьютерный эксперимент должен выполняться с использованием метода вариационной квазистатики [18].

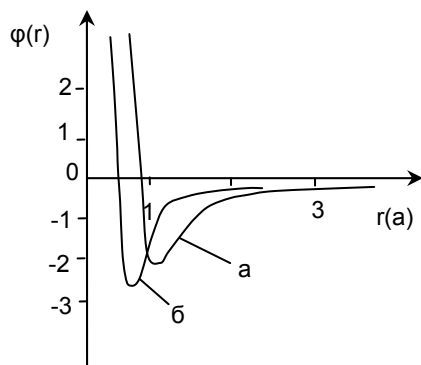


Рисунок 1 – Зависимость потенциала парного межатомного взаимодействия от расстояния: а) потенциал, учитывающий объемный вклад; б) «устойчивый» потенциал

В [19] применение потенциала Финниса-Синклера исследовалось для ряда металлов, объемных и двумерных. Было получено, что кристаллическая структура сохраняется только для температур 50К. Выше этой температуры кристалл разваливается на отдельные блоки. На графике функции радиального распределения появляется размытие, характерное для аморфного состояния.

В заключение следует отметить, что применение эффективных парных потенциалов, построенных на основе первопринципных методов, ограничивается компьютерным моделированием кристаллического состояния только в приближении метода вариационной квазистатики вблизи 0 К. При использовании метода молекулярной динамики происходит динамическое смещение ионных остовов, теряется симметрия. По-видимому, при этом следует учитывать вклад кулоновского взаимодействия между ионами в процессе моделирования, как основного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Билер Д.Р. Роль машинных экспериментов в исследованиях материалов // Машинное моделирование при исследовании материалов. – М.: Мир, 1974. – С. 31-250.
2. Орлов А.Н., Кирсанов В.В. Моделирование на ЭВМ конфигураций дефектов в кристаллах // УФН. – 1983. – Т.142. Вып.2. – С. 219-264.

3. Roy D., Manna A., Sen-Gupta S.P. The application of the Morse potential function in ordered Cu₃Au and AuCu alloys // J. Phys. F. Metall. Phys.1972. V.2. № 11. – P.1092-1099.
4. Орлов А.Н., Трушин В.Н. Энергия точечных дефектов в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. 80 с.
5. Хирт Д., Лотте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. – 600с.
6. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
7. Duesbery M.S. Ion-ion interactions in metals: their nature and physical manifestations // Interatomic potentials and simulation of lattice defects.- Plenum Press. 1972. – P.91-110.
8. Лейбфрид Г. микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – М. 1963. – 312 с.
9. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. – М., 1963. – 231 с.
10. Горлов Н.В. Моделирование на ЭВМ плоских дефектов в упорядоченных сплавах типа А₃В и А₃В(С). Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Томск, 1987. – 214 с.
11. Бровман Е.Г., Каган Ю.М. Фононы в переходных металлах // УФН. – 1974. – Т.112, Вып. 3. – С.369-426.
12. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов // В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков и др. – М.: Наука, 1982. – 160 с.
13. Baskes M.A., Melius C.F. Pair potentials for FCC metals // Phys. Rev. B.1979.V.20. № 8. P.3197-3204.
14. Maeda K., Vitek V., Sutton A. Interatomic potentials for atomistic studies of defects in binary alloys // Acta Met. 1982. – V.30. – P. 2001-2010.
15. Finnis M.W., Sinclair I.E. A simple empirical N-body potential for transition metals // Phil. Mag. A. 1984. -V.50, № 1. – P. 45-55.
16. Baner R., Maysenholder W., Seeger A. Calculations of point-defect properties in copper, silver and gold based on their N-body interactions // Phys. Lett. A. 1982. – V. 90, № 1,2.– P.55-58.
17. Wynblatt P. A calculation of the surface energies for FCC transition metals // Surface Science. 1984. V. 136. P.L51-L56.
18. M.D. Starostenkov, B.F. Demyanov, S.L. Kustov, E.G. Sverdlova, E.L. Grakhov Computer modeling of grain boundaries in Ni₃Al // Computational Materials Science. 1999. № 14. – P 146-151.
19. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Пацева Ю.В. Апробация потенциала Финниса-Синклера в моделях молекулярной динамики // Ползуновский альманах. – № 4. – 2004.