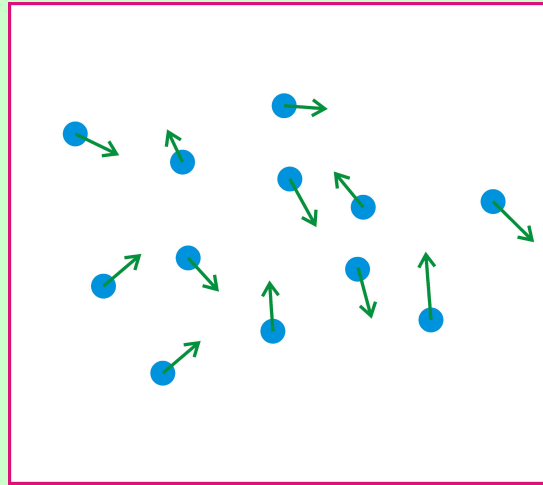


Межатомные взаимодействия в конденсированных средах

Уравнения движения классических частиц с потенциальным взаимодействием



$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i = - \frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Движение системы классических частиц (материальных точек), взаимодействие которых характеризуется потенциальной энергией, описывается системой уравнений II закона Ньютона

Классический потенциал и сила взаимодействия

$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ Потенциальная энергия системы N атомов

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \equiv -\nabla_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Сила, действующая на i-й атом

Взаимодействие атомов носит квантовый характер и осуществляется через электроны. Имеет ли обоснование понятие межатомного потенциала?

Но атомы – квантовые объекты !

Строго говоря, взаимодействие атомов носит квантовый характер и осуществляется через электроны.

Можно ли описывать их взаимодействие классическим межатомным потенциалом, а движение – классическими уравнениями движения ?

В этой лекции ниже дается положительный ответ на первую часть вопроса. Ответ на вторую часть вопроса – в лекции об основах МД.

Уравнение Шредингера для N атомов

$$H\Psi(\overset{\square}{R}_i, \overset{\square}{r}_\alpha) = E\Psi(\overset{\square}{R}_i, \overset{\square}{r}_\alpha)$$

$$\Psi(\overset{\square}{R}_i, \overset{\square}{r}_\alpha)$$

полная волновая функция системы

$$\overset{\square}{R}_i$$

радиусы-векторы ядер системы

$$\overset{\square}{r}_\alpha$$

радиусы-векторы электронов

$$H = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + \sum_\alpha \frac{\hat{p}_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|r_\alpha - r_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_\alpha|}$$

оператор Гамильтона системы

Адиабатическое приближение (Борн, Оппенгеймер, 1923)

$$m_e \ll M$$

$$\frac{\omega_{el}}{\omega_n} \sim \sqrt{\frac{M}{m}} \sim 100$$

$$\Psi(\overset{\sqcup}{R}_i, \overset{\boxtimes}{r}_\alpha) = \varphi(\overset{\boxtimes}{r}_\alpha; \overset{\sqcup}{R}_i) \cdot \Phi(\overset{\sqcup}{R}_i)$$

$\Phi(\overset{\sqcup}{R}_i)$ - ВФ ядер

$\varphi(\overset{\boxtimes}{r}_\alpha; \overset{\sqcup}{R}_i)$ - ВФ электронов

$$\left\{ \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2M} + \sum_\alpha \frac{\hat{p}_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|r_\alpha - r_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_\alpha|} \right\} \varphi(r_\alpha; R_i) \Phi(R_i) =$$

$$= E \varphi(r_\alpha; R_i) \Phi(R_i)$$



Не содержит операторов, действующих на координаты ядер R_i

Соответствует взаимодействию ядер непосредственно через кулоновское поле и через электронную подсистему

Адиабатическое приближение

продолжение

$$H_{el} = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_{\alpha}|}$$

$$H_{el} \varphi(r_{\alpha}; R_i) = U(R_i) \varphi(r_{\alpha}; R_i)$$

$$\left\{ \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M} + U(R_i) \right\} \varphi(r_{\alpha}; R_i) \Phi(R_i) = E \varphi(r_{\alpha}; R_i) \Phi(R_i)$$

$$H_n \Phi(R_i) = E \Phi(R_i)$$

$$H_n = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + U(R_i)$$

$U(R_i)$ – имеет смысл потенциальной энергии системы

Парные потенциалы

$$U(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>l} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

U_1 – одночастичный член (энергия частиц во внешнем поле или обусловленная граничными условиями (давлением стенок контейнера))

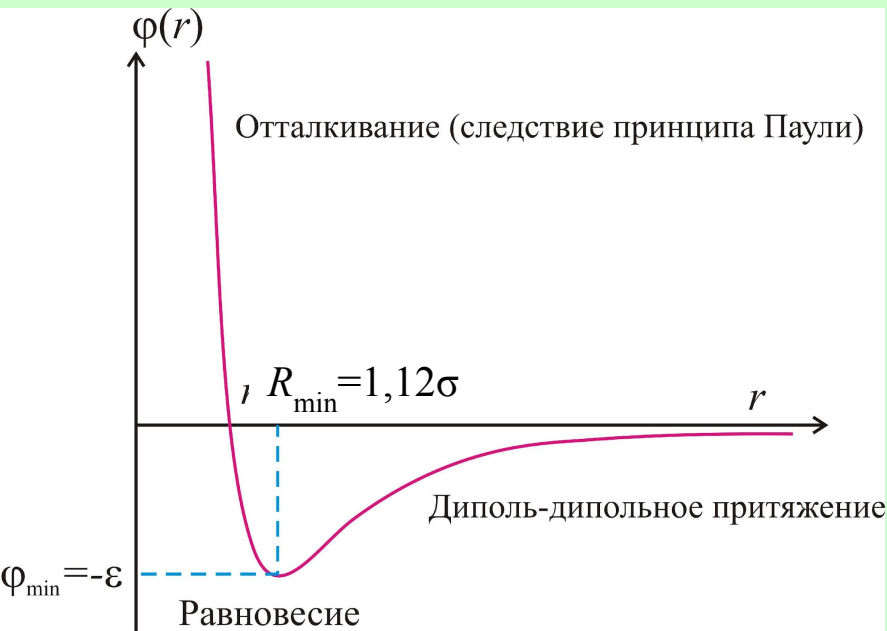
U_2 – двухчастичный (парный) член; взаимодействие каждой пары атомов определяется только их расстоянием друг от друга и не зависит от присутствия других атомов

U_3 – трехчастичный член, учитывающий влияние третьего атома на взаимодействие двух атомов

При отсутствии внешнего поля и пренебрежении трех- и многочастичными взаимодействиями:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i \sum_{j>i} \varphi(r_i, r_j) \equiv \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=1} \varphi(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=1} \varphi(|r_i - r_j|)$$

Потенциал Леннарда-Джонса



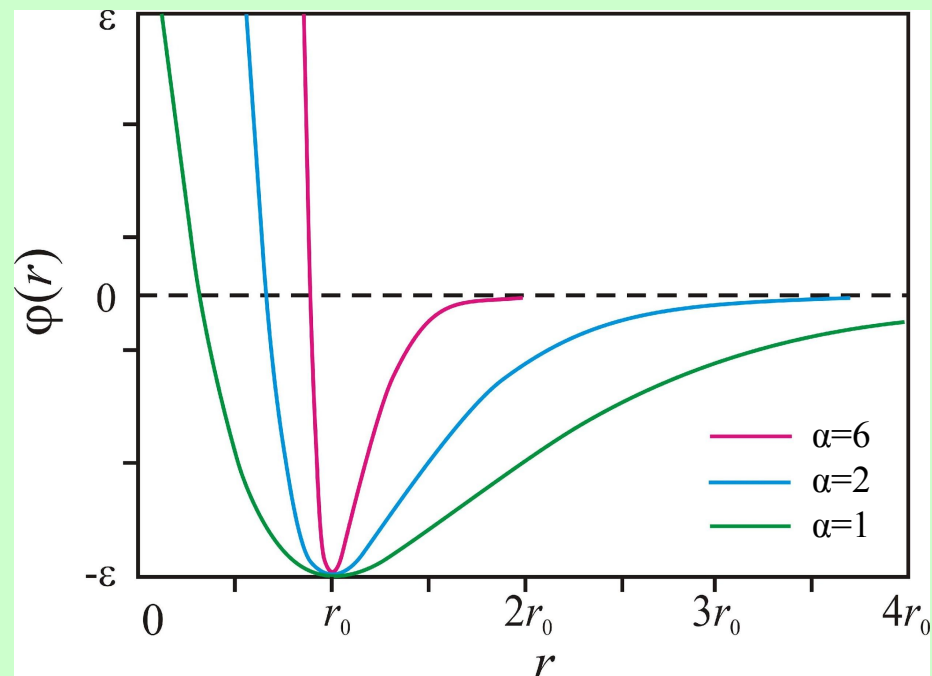
$$\varphi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Параметры подгоняются к равновесному межатомному расстоянию r_{\min} и энергии связи ε

Потенциал ЛД дает хорошее описание ван-дер-ваальсовских взаимодействий между атомами инертных газов и молекулами (Ar , Kr , CH_4 , O_2 , H_2 , C_2H_4 и т.д.). Для Ar : $\varepsilon=0.0104$ эВ, $\sigma=3.40$ Å, Ne : $\varepsilon=0.0031$ эВ, $\sigma=2.74$ Å, Kr : $\varepsilon=0.0140$ эВ, $\sigma=3.65$ Å, Xe : $\varepsilon=0.020$ эВ, $\sigma=3.98$ Å. Для металлов не подходит.

Широко применяется как *generic* потенциал (отражающий основные черты межатомных взаимодействий) для качественного изучения явлений в многочастичных системах, в том числе кристаллических твердых телах (например, общие, качественные, черты распространения трещины)

Потенциал Морзе



$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right]$$

Параметры подгоняются к равновесному межатомному расстоянию r_0 , энергии связи ε , кроме того крутизна потенциальной ямы у дна подгоняется к модулю всестороннего сжатия B

$$B = -V \left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_0}, \quad P = -\frac{dU}{dV} \Rightarrow B = V \left. \frac{d^2U}{dV^2} \right|_{V_0}$$

Может быть использован для моделирования металлов

Параметры потенциала Морзе для металлов

Metal	$\alpha = \text{\AA}^{-1}$	$r_0 = \text{\AA}$	ε (ev)
Pb	1.1836	3.733	0.2348
Ag	1.3690	3.115	0.3323
Ni	1.4199	2.780	0.4205
Cu	1.3588	2.866	0.3429
Al	1.1646	3.253	0.2703
Ca	0.80535	4.569	0.1623
Sr	0.73776	4.988	0.1513
Mo	1.5079	2.976	0.8032
W	1.4116	3.032	0.9906
Cr	1.5721	2.754	0.4414
Fe	1.3885	2.845	0.4174
Ba	0.65698	5.373	0.1416
K	0.49767	6.369	0.05424
Na	0.58993	5.336	0.06334
Cs	0.41569	7.557	0.04485
Rb	0.42981	7.207	0.04644

Расчет силы для парных потенциалов

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_i &= -\nabla_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(j \neq i)}^N \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\} = -\sum_{j \neq i} \nabla_i \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \\
 &= -\sum_{j \neq i} \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -\sum_{j \neq i} \left(\vec{e}_x \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} + \vec{e}_y \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} + \vec{e}_z \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} \right) \frac{d\varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{dr_{ij}} = \\
 &= -\sum_{j \neq i} \left(\vec{e}_x \frac{x_{ij}}{r_{ij}} + \vec{e}_y \frac{y_{ij}}{r_{ij}} + \vec{e}_z \frac{z_{ij}}{r_{ij}} \right) \frac{d\varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{dr_{ij}} = -\sum_{j \neq i} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} \frac{d\varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{dr_{ij}} = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij}
 \end{aligned}$$

Для потенциала ЛД

$$\frac{d\varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{dr_{ij}} = 4\varepsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r_{ij}^7} \right], \quad \vec{F}_i = -\sum_{j \neq i} 24 \frac{\varepsilon \sigma^6 (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{r_{ij}^8} \left[1 - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Обрезание потенциалов

$$U(r)=0 \text{ при } r>r_c$$

Причины:

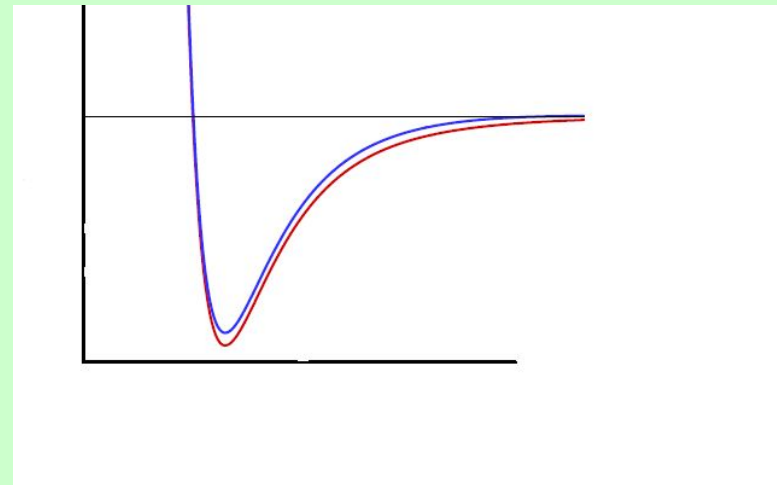
1. Число взаимодействующих пар \propto

$$N^2 N=3000: N^2/2=4\,500\,000$$

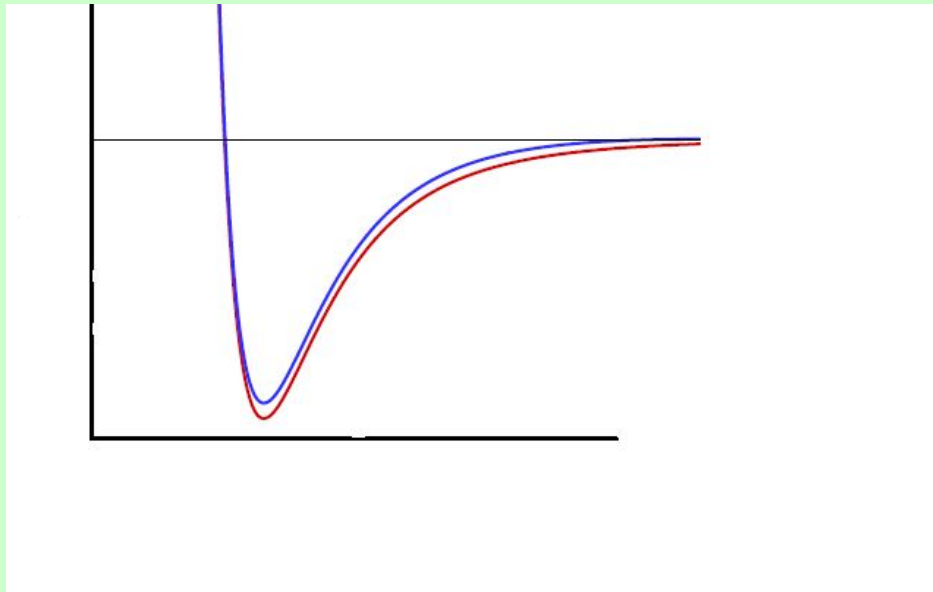
Радиус обрезания потенциала $r_c \approx 8-10 \text{ \AA} \Rightarrow$ число соседей 150 000

2. Периодические граничные условия \Rightarrow взаимодействие атома со своим периодическим образом

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - U(r_c), & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases}$$



Обрезание потенциалов. Простейший способ



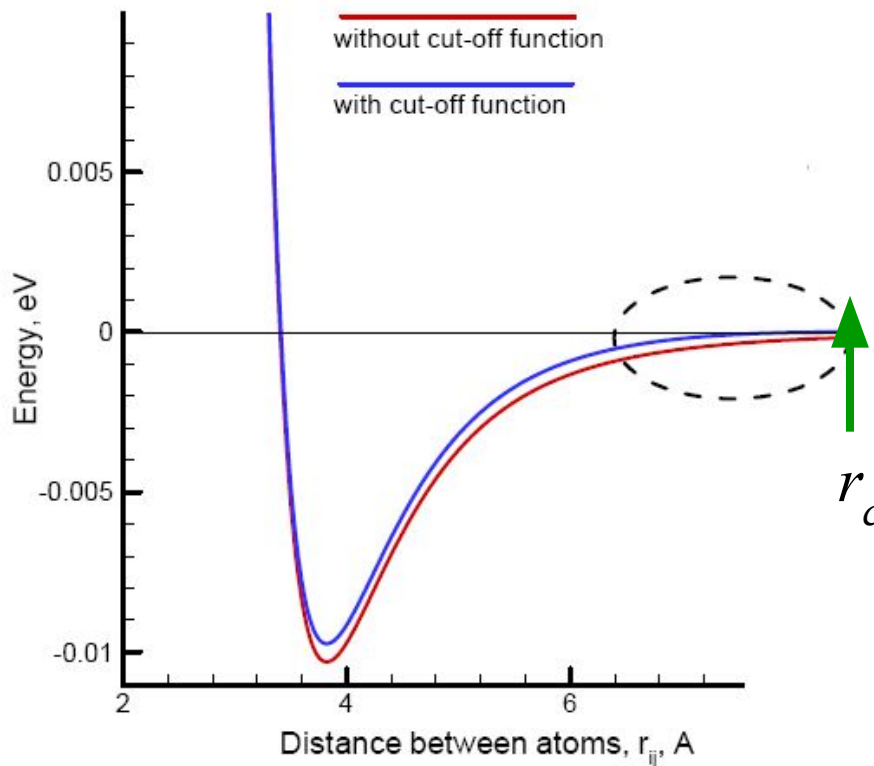
$$U(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - U(r_c), & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases}$$

«Приподнять» функцию на величину $-U(r_c)$, задав значение радиуса обрезания r_c . При этом функция в точке обрезания будет непрерывной, но ее производная испытывает скачок, что приводит к скачкообразным изменениям сил.

Обрезание потенциала ЛД без скачка производной

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \left\{ 6 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right\} \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 - \left\{ 7 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 4 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right\} \right]$$

Cut-off function by S. D. Stoddard and J. Ford, Phys. Rev. A 8, 1504, 1973.



$$U(r_c) = 0$$
$$\left. \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right|_{r_{ij}=r_c} = 0$$

Недостатки парных потенциалов

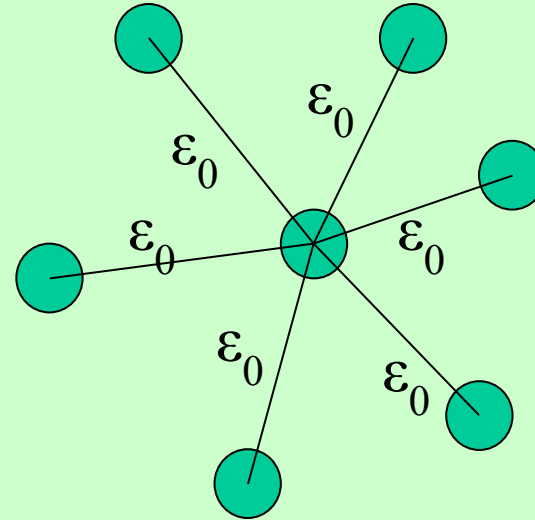
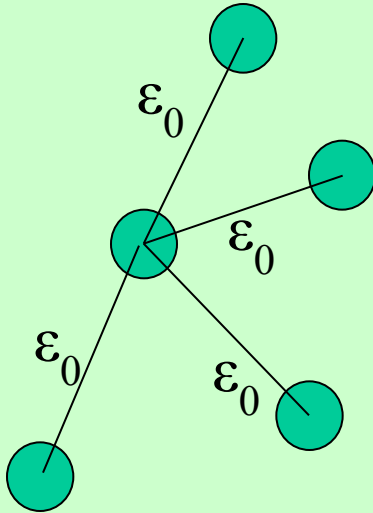
1. Не учитывают насыщение связей: энергия на одну связь в объеме меньше, чем на поверхности.
2. Не учитывают зависимость силы связи от направления
3. Дают завышенную энергию образования вакансий

$$E_f \approx \varepsilon_{cv} \quad \text{против} \quad E_f \approx (0,25 - 0,35)\varepsilon_{cv}$$

4. Неправильно оценивают упругие константы (выполняется соотношение Коши: $c_{12} = c_{44}$); в действительности:

$$c_{12} / c_{44} = 1,5 \text{ для Cu; } 1,9 \text{ для Ag и } 3,7 \text{ для Au}$$

Пояснения к недостатку 1



При описании парными потенциалами энергия, приходящаяся на каждую связь, не зависит от количества соседей данного атома и остается равной ϵ_0 , так что энергия связи атома в кристалле $E_{\text{св}} \approx z \times \epsilon_0 / 2$.

На самом деле повышение плотности атомов вызывает эффективное отталкивание – энергия каждой связи уменьшается по сравнению с $\epsilon_0 / 2$, и $E_{\text{св}} < z \times \epsilon_0 / 2$.

Тензор упругих постоянных кристаллов: основные формулы теории упругости

$\overset{\square}{u}(\overset{\square}{r}) = \overset{\square}{r}' - r'$ - поле упругих смещений

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right), \varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha} \quad \text{- тензор деформации}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} =, \sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha} \quad \text{- тензор напряжений} \quad \{\sigma\} = \begin{Bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zz} & \sigma_{xy} & \sigma_{zz} \end{Bmatrix}$$

Обобщенный закон Гука : $\sigma^{\alpha\beta} = c_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon^{\gamma\delta}$

$c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензор упругих постоянных, имеет $3^4 = 81$ компоненту

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta} = c_{\beta\alpha\gamma\delta} = c_{\alpha\beta\delta\gamma} = c_{\gamma\delta\alpha\beta}$$

$$\omega = \frac{1}{2} \sigma^{\alpha\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon^{\alpha\beta} \varepsilon^{\gamma\delta} \quad \text{- упругая энергия в единице объема}$$

Тензор упругих постоянных кристаллов: независимые постоянные для кубической решетки

Обозначения Фойгта : $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, $yz \rightarrow 4$, $zx \rightarrow 5$, $xy \rightarrow 6$

В кубических кристаллах только три коэффициента независимы :

$$c_{11} = c_{xxxx}, c_{12} = c_{xxyy}, c_{44} = c_{yzyz} \text{ (или } c_{xyxy} \text{)}$$

$$\{c_{IJ}\} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}$$

Для парных потенциалов :

$$c_{12} = c_{44}$$

Понятие о теории функционала плотности

Hohenberg P., Kohn W., 1964:

Все аспекты электронной структуры системы взаимодействующих электронов, находящейся во внешнем потенциальном поле $V(r)$ и невырожденном состоянии, полностью определяются плотностью электронного заряда $\rho(r)$ (внешнее потенциальное поле в данном случае означает поле ядер).

Энергия основного состояния взаимодействующего электронного газа при данном внешнем потенциале является однозначным функционалом функции $\rho(r)$, и этот функционал минимизируется определенной функцией $\rho(r)$.

$$E[\rho] = G[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr$$

$G[\rho(r)]$

-функционал кинетической, обменной и корреляционной энергии электронов

Энергия связи твердого тела

$$E_{св} = G[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_i \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r - R_i|} dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - E_{at}$$

суммирование по i и j производится по ядрам твердого тела,

Z_i R_i - заряд и радиус-вектор i -го ядра,
интегралы берутся по координатам электронов.

E_{at} - суммарная энергия изолированных атомов

Методы описания межатомного взаимодействия, основанные на теории функционала плотности

- Метод погруженного атома (Embedded atom method, EAM)
- Метод эффективной среды (Effective medium theory, EMT)
- Потенциал Финниса-Синклера
- Клеевая модель Ерколесси (F. Ercolessi)
- ...

Метод погруженного атома

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i, \quad E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \phi_{ij}(r_{ij})$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(R_{ij}).$$

ρ_i — плотность электронов в узле i

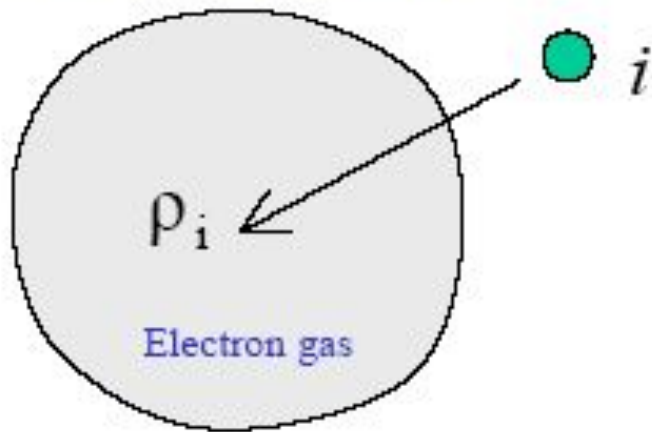
F_i — энергия внедрения атома i в эту электронную плотность

ϕ_{ij} — энергия парного взаимодействия между атомами i и j

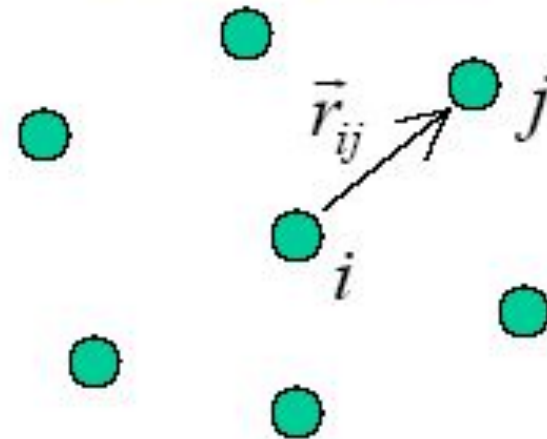
f — электронная плотность, создаваемая одним атомом

Составляющие энергии в МПА: схема

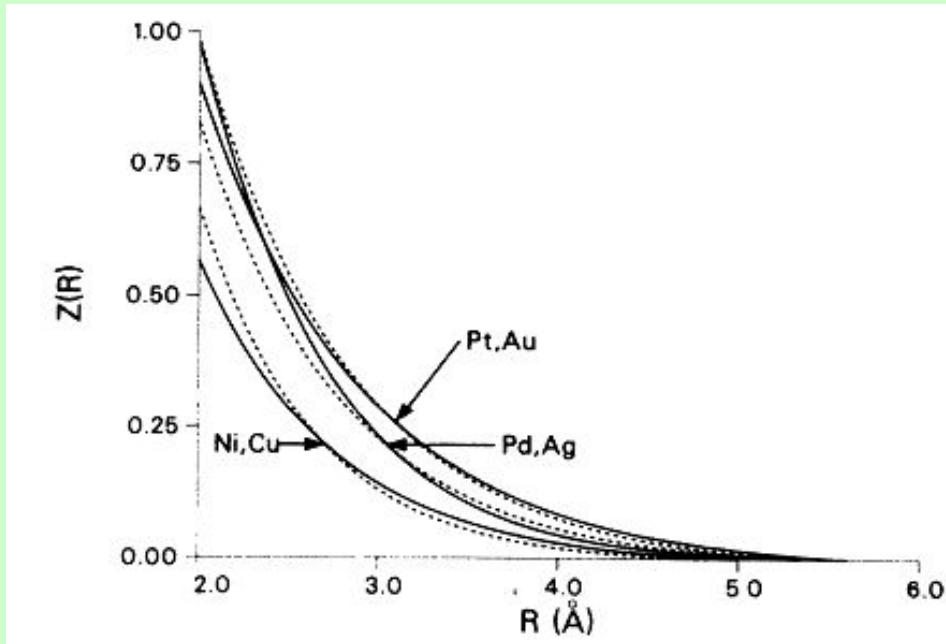
embedding energy



two-body term



Парное взаимодействие в МПА



Эффективные заряды для разных металлов; сплошные линии – Cu, Ag, Au; пунктир – Ni, Pd, Pt. Заряд в единицах e

Z_0 - число внешних электронов ($Z_0=10$, $\nu=1$ для Ni, Pd, Pt, $Z_0=11$, $\nu=2$ для Cu, Ag, Au); $\nu=1$. Параметры α и β получаются подгонкой

$$\phi_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i(r)Z_j(r)e^2}{r}$$

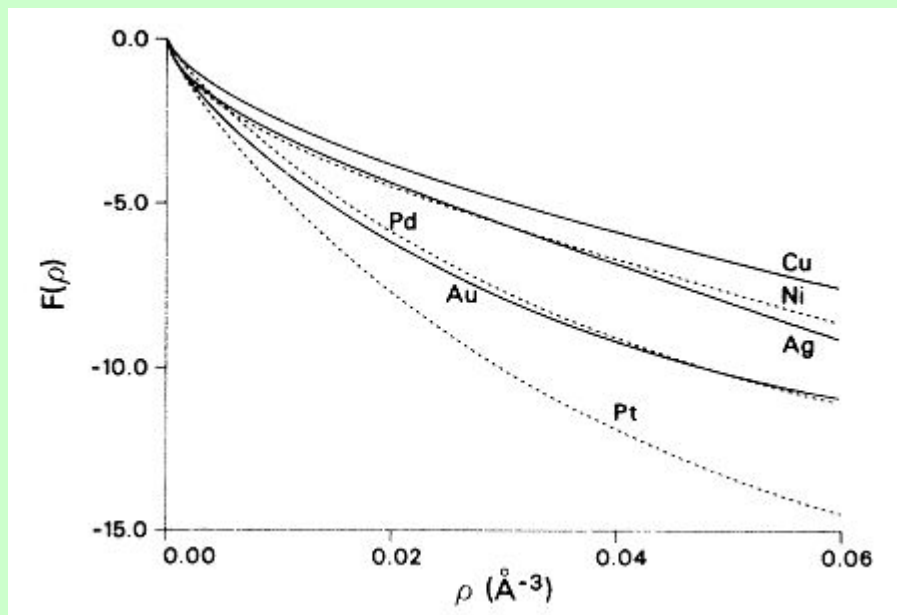
Эффективный заряд атома

$$Z(r) = Z_0(1 + \beta)r^\nu e^{-\alpha r}$$

Для атомов разных элементов:

$$\phi_{ij}^{AB}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i^A(r)Z_j^B(r)e^2}{r}$$

Плотность электронов и энергия внедрения в МПА



$$\rho^a(r) = n_s \rho_s(r) + n_d \rho_d(r)$$

Cu	Ag	Au
$3d^{10}4s^1$	$4d^95s^2$	$5d^{10}6s^1$

Ni	Pd	Pt
$3d^84s^2$	$4d^95s^1$	$5d^96s^1$

Зависимость энергии внедрения (эВ) от плотности электронов для Cu, Ag, Au (сплошные линии) и Ni, Pd, Pt (пунктир)

Плотность электронов рассчитывается из теории Хартри-Фока

Обратить внимание: энергия внедрения является выпуклой функцией плотности электронов, то есть, ее величина растет медленнее, чем значение линейной функции

Аналитический потенциал МПА Джонсона (1988)

$$f(r) = f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right], \quad r \leq r_c; \quad \varphi(r) = \varphi_e \exp\left[-\gamma\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right], \quad r \leq r_c$$

$$F(\rho) = -E_{cv} \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\alpha/\beta} - \Phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\gamma/\beta}$$

$$\alpha = 3\sqrt{V_a B / E_{cv}}$$

$$\rho_e = 12f_e$$

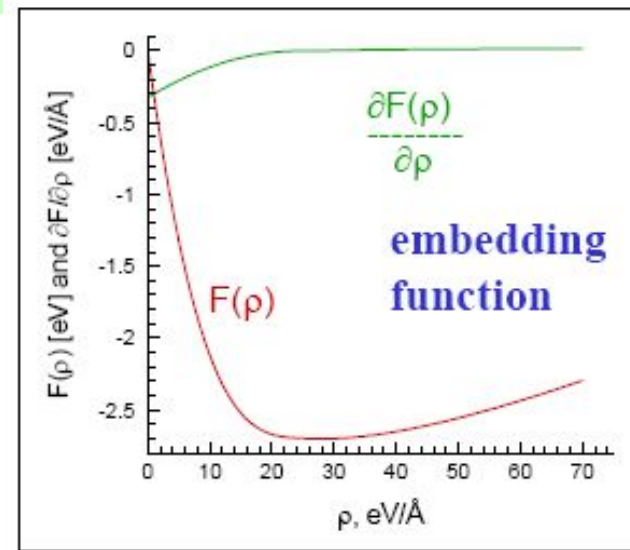
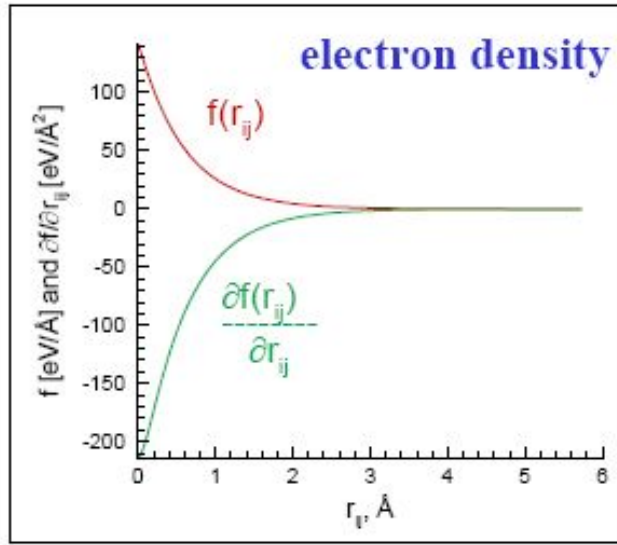
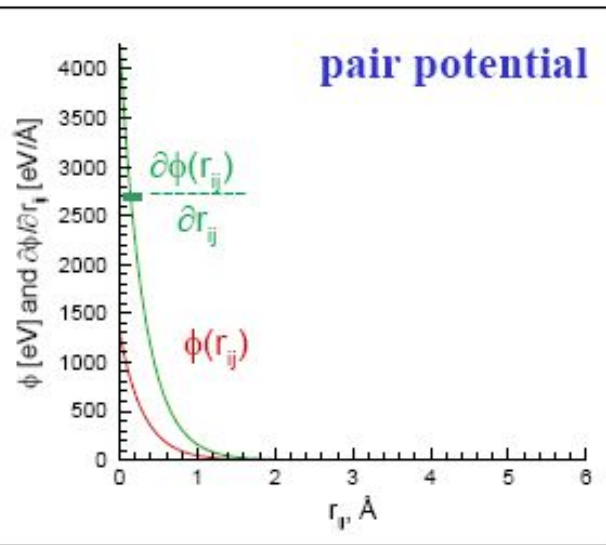
$$\Phi_e = 6\varphi_e$$

B - модуль всестороннего сжатия

V_a - атомный объем

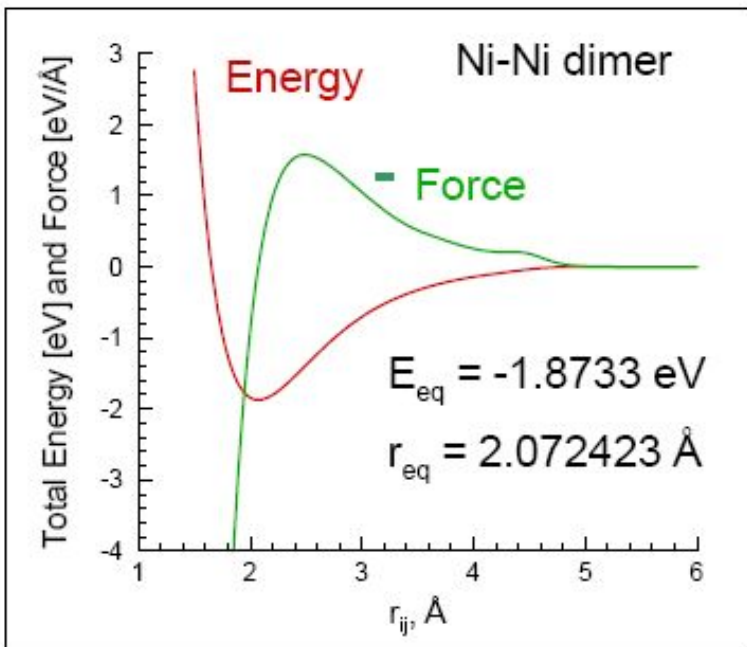
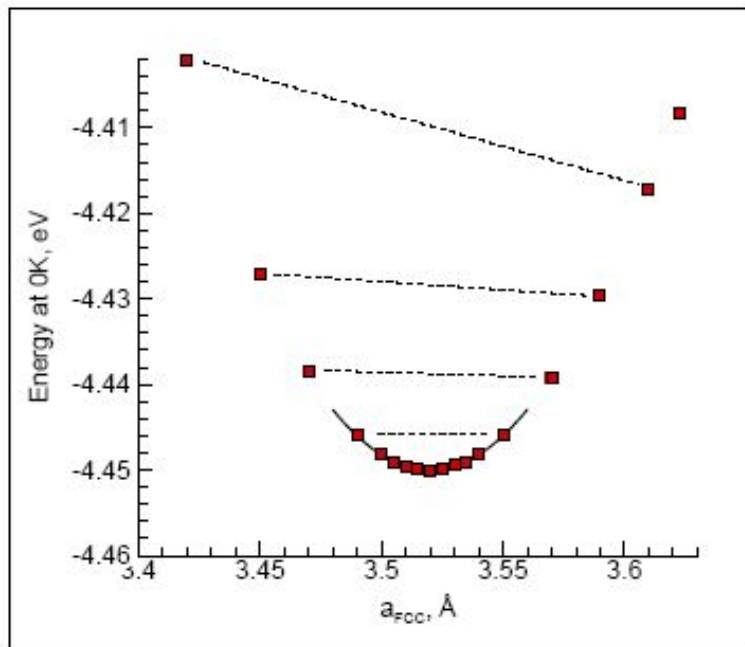
$\varphi_e, \beta, \gamma, r_c$ - параметры, подгоняемые к параметру решетки a или атомному объему V_a , энергии связи E_{cv} , энергии вакансии E_v , модулю всестороннего сжатия B и модулю сдвига G

Графики функций МПА Джонсона



Энергия внедрения – функция с положительной кривизной (нелинейная), поэтому взаимодействие становится более отталкивательным при увеличении плотности

Димер и кристалл Ni в МПА



$$b = a / \sqrt{2} = 2,49 \text{ \AA}$$

$$b_2 = 2,07 \text{ \AA}$$

Величины, к которым потенциалы МПА ПОДГОНЯЮТСЯ

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
$a_0(\text{Å})$	3.615	4.09	4.08	3.52	3.89	3.92
$E_{\text{sub}}(\text{eV})$	3.54	2.85	3.93	4.45	3.91	5.77
$B(\text{ergs/cm}^3)$	1.38	1.04	1.67	1.804	1.95	2.83
$C_{11}(\text{ergs/cm}^3)$	1.67	1.29	1.83	2.33	2.18	3.03
	1.70	1.24	1.86	2.465	2.341	3.47
$C_{12}(\text{ergs/cm}^3)$	1.24	0.91	1.59	1.54	1.84	2.73
	1.225	0.934	1.57	1.473	1.76	2.51
$C_{44}(\text{ergs/cm}^3)$	0.76	0.57	0.45	1.28	0.65	0.68
	0.758	0.461	0.42	1.247	0.712	0.765
$E_v^f(\text{eV})$	1.28	0.97	1.03	1.63	1.44	1.68
	1.3	1.1	0.9	1.6	1.4	1.5

Результаты расчета физических свойств материалов

Коэффициент термического расширения металлов, 10^{-6} K^{-1}

Element	EAM	Experiment
Cu	16.4	16.7
Ag	21.1	19.2
Au	12.9	14.1
Ni	14.1	12.7
Pd	10.9	11.5
Pt	7.8	8.95

Результаты расчета физических свойств материалов

Энергия активации самодиффузии в металлах (в эВ)

Element	EAM	Experiment
Cu	2.02	2.07
Ag	1.74	1.78
Au	1.69	1.74
Ni	2.81	2.88
Pd	2.41	< 2.76
Pt	2.63	2.66

Результаты расчета физических свойств материалов

Рассчитанные энергии низкоиндексных поверхностей металлов и экспериментальное значение средней энергии поверхности

Face	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
(100)	1280	705	918	1580	1370	1650
(110)	1400	770	980	1730	1490	1750
(111)	1170	620	790	1450	1220	1440
Experimental (average face)	1790	1240	1500	2380	2000	2490

Результаты расчета физических свойств материалов

Температуры плавления металлов, К

Element	EAM	Experiment
Cu	1340	1358
Ag	1170	1234
Au	1090	1338
Ni	1740	1726
Pd	1390	1825
Pt	1480	2045

Таблица потенциала niu3 для никеля

```
eunit eV
potential set eam 1
potential embed 1 500 0.000000 0.250000
0.000000000000000000E+00 -0.5051701604899677E+00 -0.7931785384826711E+00
.....
-0.3095312048460391E+02 -0.3102562225632869E+02
potential pair 1 1 499 0.009697 4.838788
0.1454117941298843E+06 0.7133742661881313E+05 0.4665632980925746E+05
.....
0.000000000000000000E+00
potential dens 1 500 0.000000 4.838788
0.000000000000000000E+00 0.5901012631981482E-04 0.9512300176593089E-03
.....
0.000000000000000000E+00 0.000000000000000000E+00
```

Потенциал метода МПА для титана

$$E_i = F(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij})$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$$

При $\rho > 48$ $F(\rho_i) = -\sqrt{\rho_i}$

При $\rho < 48$ – приближение
кубическим сплайном

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^4 a_i (r_i - r)^3 \theta(r_i - r)$$

TABLE I. Parameters for the atomic density $\rho(r)$.

r_i [Å]	a_i [1/Å ³]
5.09113442 ^a	0.5476138534 ^a
4.38171405 ^a	-0.5512656007 ^a
2.7 ^b	40.0 ^b
2.5 ^b	-25.0 ^b

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^8 a_i (r_i - r)^3 \theta(r_i - r)$$

TABLE II. Parameters for the pairwise interaction $\phi(r)$.

r_i [Å]	a_i [eV/Å ³]
5.09113442 ^a	-0.7857149938 ^a
5.00767320 ^a	1.110966254 ^a
4.67382832 ^a	-0.2994497740 ^a
3.96440795 ^a	-0.1430612718 ^a
3.33844880 ^a	1.025367788 ^a
2.950800645 ^a	0.4942930559 ^a
2.9 ^b	6.0 ^b
2.7 ^b	-3.41 ^b

TABLE III. Parameters for the cubic spline representation of the embedding function $F(\rho)$ for $0 \leq \rho \leq 48$. Note that the derivatives at the boundary values define the spline interpolation uniquely.

ρ [dim.less]	$F(\rho)$ [eV]	$F'(\rho)$ [eV/Å]	$F''(\rho)$ [eV/Å ²]
0.00	0.00	-0.3	$2.324535081465755 \times 10^{-2}$
10.00	-2.45		$-1.349070162931513 \times 10^{-2}$
20.00	-4.85		$3.371745570260303 \times 10^{-2}$
30.00	-5.45		$-1.337912118109709 \times 10^{-2}$
40.00	-6.30		$4.799029021785401 \times 10^{-3}$
48.00	$-\sqrt{48}$	$-(2\sqrt{48})^{-1}$	$-1.578195999192991 \times 10^{-5}$

Таблица потенциала метода МПА для титана

```
# EAM potential for Ti, T. Hammerschmidt et al. PRB 71, 205409 (2005)
# Tabulated 26 January 2007 by A. Nazarov
# Lattice constants for T=0 K given by XMD: a=2.9664 A, c=4.7226 A,
c/a=1.5920
# Reference data: a=2.965 A, c=4.721 A, c/a=1.5920
# Cohesive energy: e0=-4.852832 eV, vacancy formation energy: ef=1.4246 eV
# Reference data: e0=-4.86 eV, vacancy formation energy: ef=1.43 eV
#
eunit eV
potential set eam 1
#
potential pair 1 1 1501 0.500000E+00 0.509113E+01
0.753560E+02 0.750959E+02 0.748364E+02 0.745774E+02
.....
-0.144189E-05 -0.608296E-06 -0.180236E-06 -0.225295E-07
0.000000E+00
potential dens 1 1501 0.500000E+00 0.509113E+01
0.246672E+03 0.245784E+03 0.244898E+03 0.244014E+03
.....
0.100494E-05 0.423960E-06 0.125618E-06 0.157022E-07
0.000000E+00
potential embed 1 1501 0.000000E+00 0.144000E+03
0.000000E+00 -0.286934E-01 -0.571759E-01 -0.854506E-01
.....
-0.119840E+02 -0.119880E+02 -0.119920E+02 -0.119960E+02
-0.120000E+02
```

Потенциал Клери-Росато (приближение второго момента модели сильной связи)

$$E = \sum_i E_i$$

$$E_i = E_i^B + E_i^R$$

$$E_i^B = -\sqrt{\sum_j \xi^2 e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)}}$$

$$E_i^R = \sum_j A e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)}$$

TABLE I. Parameters of TB potentials for fcc transition metals and for the two simple metals Al and Pb.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q
Ni	0.0376	1.070	16.999	1.189
Cu	0.0855	1.224	10.960	2.278
Rh	0.0629	1.660	18.450	1.867
Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742
Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139
Ir	0.1156	2.289	16.980	2.691
Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004
Au	0.2061	1.790	10.229	4.036
Al	0.1221	1.316	8.612	2.516
Pb	0.0980	0.914	9.576	3.648

TABLE III. Parameters of TB potentials for hcp transition metals. First lines contain potential parameters obtained with β equal to the experimental value, second lines (Ti, Zr, and Cd) with variable β in the fitting.

Metal	A (eV)	ξ (eV)	p	q	β
Ti	0.1519	1.8112	8.620	2.390	1.5874
	0.0741	1.4163	11.418	1.643	1.6354
Zr	0.1934	2.2792	8.250	2.249	1.5925
	0.0523	1.4489	13.940	1.071	1.6409
Co	0.0950	1.4880	11.604	2.286	1.6232
Cd	0.1420	0.8117	10.612	5.206	1.8856
	0.0416	0.4720	13.639	3.908	1.6511
Zn	0.1477	0.8900	9.689	4.602	1.8562
Mg	0.0290	0.4992	12.820	2.257	1.6235

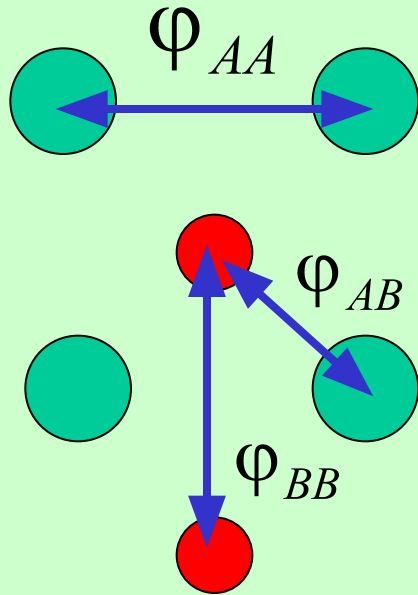
Потенциал Финниса-Синклера

$$E = \sum_i E_i$$

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - A\sqrt{n_i}$$

$$n_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$$

Межатомные потенциалы для сплавов. Потенциал Морзе



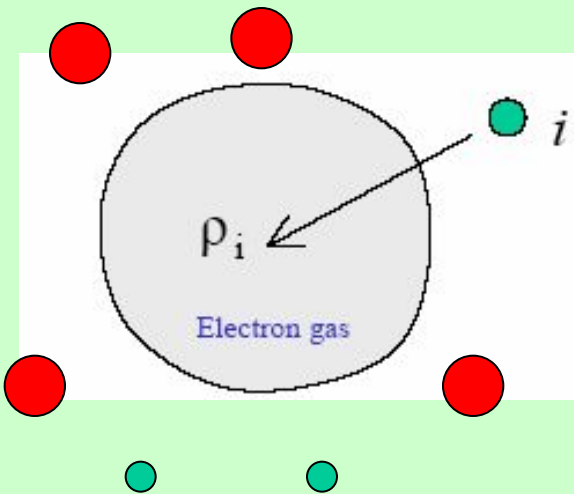
$$U_{KL}(r) = \varepsilon_{KL} \left[e^{-2\alpha_{KL}r} - 2e^{-\alpha_{KL}r} \right]$$

$$KL = AA, BB, AB$$

Подгонка характеристик материала:

- 1) Параметр решетки,
- 2) Энергия связи
- 3) Модули упругости,
- 4) Теплота смешения сплава

Потенциалы внедренного атома для сплавов. Энергия внедрения



- $F_i(\rho_i)$ не зависит от того, какими атомами создается электронная плотность ρ_i , а определяется только видом внедряемого атома. Поэтому энергия внедрения данного атома одинаковым образом рассчитывается и для чистого металла, и для сплава
- ρ_i - сумма электронных плотностей окружающих атомов, каждая из которых определяется только видом создающего эту плотность атома и не зависит от внедряемого атома.

Потенциалы внедренного атома для сплавов. Энергия парного взаимодействия

$$\varphi_{AB}(r) = \frac{Z_A(r)Z_B(r)}{r}$$

$Z_A(r)$ $Z_B(r)$ - эффективные заряды атомов А и В

$$Z(r) = Z_0(1 + \beta r^\nu)e^{-\alpha r}$$

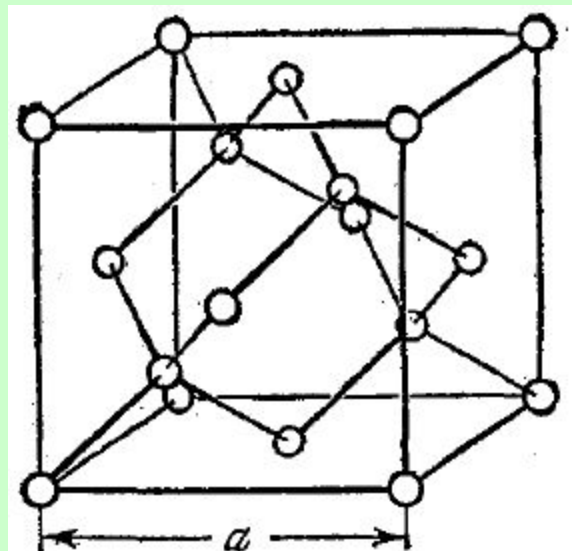
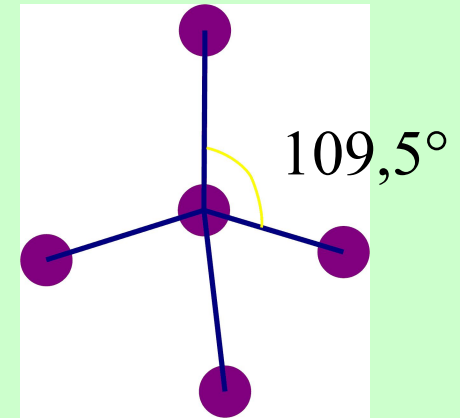
- Z_0, β, ν, α – подгоночные параметры

Функции, необходимые для двухкомпонентного сплава

- $f_A(r)$ $f_B(r)$ • Электронные плотности, создаваемые атомами А и В
- $F_A(\rho)$ $F_B(\rho)$ • Энергии внедрения атомов А и В в электронную плотность ρ
- $Z_A(r)$ $Z_B(r)$ • Эффективные заряды атомов А и В

Потенциалы для ковалентных материалов

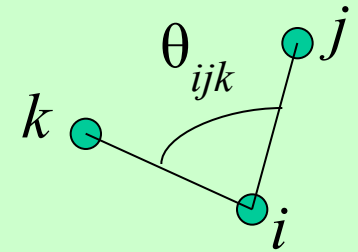
- C $(\text{He})^2(2s)^2(2p)^2$
- Ge $(\text{Ne})^{10}(3s)^2(3p)^2$
- Si $(\text{Ar})^{18}(4s)^2(4p)^2$



Потенциал Стиллингера-Вебера

$$U(\overset{\boxtimes}{r}_1, \overset{\boxtimes}{r}_2, \dots, \overset{\boxtimes}{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} U_2(\overset{\boxtimes}{r}_i, \overset{\boxtimes}{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\overset{\boxtimes}{r}_i, \overset{\boxtimes}{r}_j, \overset{\boxtimes}{r}_k) + \dots$$

$$U_2(r_{ij}) = A(Br_{ij}^{-p} - r_{ij}^{-q}) \exp\left(\frac{c}{r_{ij} - r_c}\right)$$



$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})$$

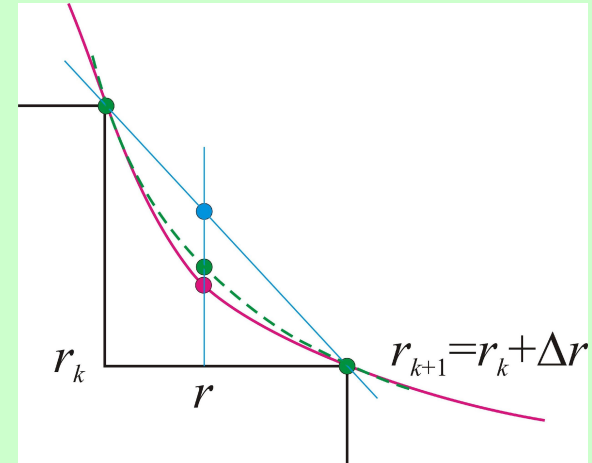
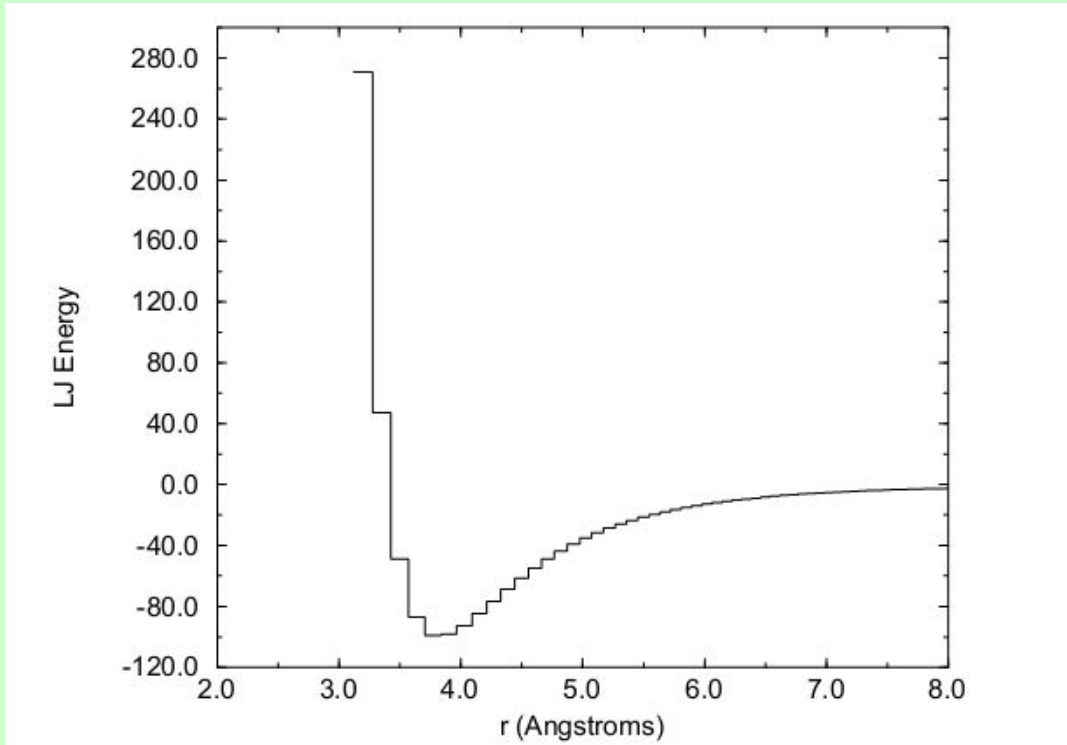
$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_c} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_c}\right) (\cos \theta_{jik} - \beta)^2$$

$\beta = \cos 109,47^\circ = -1/3$: зависящий от угла член приводит к энергетически выгодной кристаллической структуре алмаза с тетраэдрическими углами для Si

Недостатки потенциала Стиллингера-Вебера и другие потенциалы

- Трехчастичный член определяет только одну равновесную конфигурацию 109.47° , поэтому его трудно распространить на углерод, для которого существует множество равновесных углов: 180° , 120° и 109.47° , благодаря чему углерод имеет множество модификаций, как графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки и т.д.
- Слишком жесткая установка тетраэдрического расположения связей приводит к неправильному описанию релаксации на поверхности и около дефектов, где координация нарушена
- Для элементов IV группы были разработаны потенциалы кратной связи (*bond order potentials*), основанные на учете зависимости прочности связи от локального окружения (потенциалы Терсоффа-Абеля для Si и Ge, потенциал Бреннера для C). Эти потенциалы являются в настоящее время наиболее употребительными при моделировании ковалентных кристаллов

Использование табулированных межатомных потенциалов



Значения всех функций, определяющих потенциальную энергию, в конечном числе равномерно расположенных точек записываются в таблицу потенциалов – в отдельный файл. Для любого значения аргумента в интервале между двумя соседними точками, в которых значения потенциала заданы таблично, неизвестное значение потенциала определяется интерполяцией