

УДК 538.911+ 538.913

## **ВЫРОЖДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОГРУЖЕННОГО АТОМА НА ПРИМЕРЕ ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ЖЕЛЕЗА**

*В.А. Старухин, А.А. Мирзоев*

Ранее была показана неоднозначность воспроизведения эффективного парного потенциала по структуре жидкости. В настоящей работе показывается неоднозначность получения потенциала погруженного атома относительно воспроизведения структуры жидкости. Для этого получена серия потенциалов погруженного атома, воспроизводящих с высокой точностью одну и ту же кривую радиального распределения атомов железа при температуре 1833 К.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярная динамика, эффективный парный потенциал, потенциал погруженного атома, неупорядоченные системы, структура жидкости.

### **Введение**

Для математического моделирования различных веществ, в случае если необходимый размер модели составляет от нескольких сотен атомов или частиц и более, используются два основных метода: метод Монте-Карло (МК) и метод молекулярной динамики (МД). Оба метода предполагают использование эффективных потенциалов, которые представляют собой некоторые функции, определяющие энергию взаимодействия между частицами в зависимости от их взаимного расположения, а в простейшем случае эффективного парного потенциала (ЭПП) – только от расстояния между двумя конкретными атомами.

Задача воспроизведения ЭПП по структуре образца является одной из фундаментальных задач в физике конденсированного состояния, и на сегодняшний день существует большое количество методик ее решения с использованием методов математического моделирования [1]. Причиной такого положения является взаимно-однозначная связь между ЭПП и парной корреляционной функцией (ПКФ). ПКФ представляет собой функцию, равную отношению атомной плотности в сферическом слое на определенном расстоянии от центрального атома к средней плотности во всем образце. Хендерсоном [2] была показана единственность решения задачи по воспроизведению ЭПП, который бы соответствовал заданной ПКФ. Существование такого решения было доказано в работах Чайесов [3]. Однако на практике оказалось, что в зависимости от затравочного потенциала и от других различных параметров расчета можно получать множество потенциалов, существенно отличающихся друг от друга, но которые приводят к почти идентичным ПКФ. При этом не ясен был механизм получения того или иного потенциала, что позволило бы построить методику системного получения потенциала с заданными свойствами. Поэтому добиться принципа единственности решения данной задачи оказалось очень сложно.

Существенным продвижением в решении этой проблемы стало появление работы Д.К. Белашенко [4], в которой он нашел причину такого псевдо-вырождения ЭПП. Благодаря этому появилась возможность системно получать серию ЭПП для заданной ПКФ, связанных между собой аналитически. Эту методику он назвал гибридизацией ЭПП [4]. В настоящей работе на первом этапе был выполнен расчет серии гибридных ЭПП для жидкого железа по ПКФ с помощью модифицированной нами методики Д.К. Белашенко [5]. В результате вся серия ЭПП была оптимизирована по атомной плотности для данной фазовой точки в NPT-ансамбле (канонический ансамбль, при котором рассматривается система, состоящая из фиксированного числа частиц, при заданном давлении и температуре).

ЭПП является достаточно грубым приближением для описания взаимодействия частиц в веществе. Для моделирования в широком интервале температур или давлений, когда структура системы изменяется значительно, либо в случае моделирования различных локальных особенностей структуры как, например, различных дефектов кристаллической решетки, поверхностей, границ зерен и других случаев, используются более реалистичные эффективные потенциалы. Для моделирования металлов часто используется модель погруженного атома [6]. В настоящей работе гибридные ЭПП использовались для построения на их основе потенциалов погруженного атома (ППА). В итоге был получен ряд ППА, которые также с высокой точностью воспроизводят целевую ПКФ жидкого железа. Кроме этого, ППА были подогнаны таким образом, чтобы воспроизводить также набор основных параметров кристаллического железа.

### **Получение ППА на основе ЭПП**

Идея ППА принадлежит Доу и Баскесу [6]. Потенциальная энергия системы в случае модели ППА складывается из двух составляющих: суммарной энергии парного взаимодействия между всеми парами атомов и суммарной энергии погружения каждого из атомов. Энергия парного взаимодействия определяется ЭПП, а энергия погружения – дополнительной функцией, которая в свою очередь зависит от локальной электронной плотности в точке нахождения определенного атома. Электронная плотность в каждой точке пространства определяется как сумма электронных плотностей от каждого из атомов системы. Для описания электронной плотности отдельного атома вводится еще одна функция, которая одинакова для всех атомов одного сорта. То есть для однокомпонентной системы, как чистое железо, в ППА задается только одна функция электронной плотности. Энергия погружения также в общем случае задается по одной для каждого сорта атомов в системе. В однокомпонентных системах используется, как правило, одна такая функция, за исключением экзотических случаев. Потенциальная энергия системы в модели ППА может быть записана так:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \psi(r_{ij}). \quad (2)$$

Здесь  $\varphi(r)$  – ЭПП,  $F(\rho)$  – энергия погружения (ЭП) отдельного атома,  $\psi(r_{ij})$  – эффективная электронная плотность отдельного атома (ЭЭП),  $r_{ij}$  – расстояние между двумя отдельными атомами,  $\rho_i$  – суммарная электронная плотность в точке нахождения  $i$ -го атома (ЭПА),  $N$  – количество атомов в системе.

Модель ППА часто используется именно для металлов, поскольку хорошо согласуется с классическим представлением о металлической связи, согласно которому металл можно представить как совокупность положительно заряженных ионов, представляющих собой ядра атомов с внутренними электронными оболочками, и электронным газом, образованным свободными электронами. Поэтому  $\varphi(r)$  можно представлять как кулоновское взаимодействие между ионами, а  $F(\rho)$  – как энергию взаимодействия отдельного иона с электронным газом.

Метод получения ППА на основе ЭПП, полученного по ПКФ, принадлежит также Д.К. Белашенко [7]. Согласно его выкладкам ППА можно представить в виде ЭПП, соответствующего средней ЭПА для определенной фазовой точки (т.е. при определенных температуре и давлении), следующим образом:

$$\varphi_{\text{ПАМ}}(r) \approx \varphi(r) + \frac{2\psi(r) \left( \frac{dF(\langle \rho \rangle)}{d\rho} \right)}{d\rho}. \quad (3)$$

Здесь  $\varphi_{\text{ПАМ}}(r)$  – ППА в форме ЭПП;  $\varphi(r)$  – ЭПП, являющийся частью  $\frac{dF(\langle \rho \rangle)}{d\rho}$

ППА в формуле (5);  $\psi(r)$  – ЭЭП;  $\frac{dF(\langle \rho \rangle)}{d\rho}$  – производная ЭП, взятая при необходимой средней ЭПА;  $\langle \rho \rangle$  – средняя ЭПА. Из [7] следует, что качество такого представления зависит от ширины распределения ЭПА по атомам, то есть чем уже распределение, тем выражение (3) выполняется точнее, и наоборот. В любом случае адекватность приближения (3) можно оценить по результатам проверочных вычислений с полученным ППА. Суть метода Белашенко состоит в том, чтобы взять в качестве  $\varphi(r)$  в выражении (1) ЭПП, полученный по ПКФ. В этом случае ППА будет также воспроизводить целевую ПКФ при условии, что производная ЭП в выражении (3) для данной фазовой точки будет равна нулю или иметь достаточно низкое значение. Сам автор метода для достижения этого условия выбирал форму ЭП таким

образом, чтобы ее производная для средней ЭПА заведомо была равна нулю. Оставшиеся функции ЭЭП и ЭП подбираются эмпирически по определенному набору известных параметров моделируемой системы.

В настоящей работе мы немного изменили схему Белашенко. Основное отличие состоит в способе получения ЭП. Для этого мы используем универсальное выражение для энергии связи при абсолютном нуле температуры (УЭС) [8], которое описывает энергию кристалла при абсолютном нуле в зависимости от параметра решетки или объема. УЭС при этом включает в себя два эмпирических параметра системы: равновесный параметр решетки (положение минимума УЭС) и энергию сублимации (значение УЭС в точке минимума). Кроме этого, вторая производная в точке минимума УЭС пропорциональна модулю объемного сжатия при абсолютном нуле температуры.

Схема получения ППА в этом случае выглядит следующим образом. ЭПП мы получаем по известной ПКФ методом, описанным в работе [7]. ЭЭП выбирается в виде спадающей экспоненты:

$$\psi(r) = ae^{-br} \quad (4)$$

Здесь  $a$  и  $b$  – подгоночные параметры потенциала. Однако в силу инвариантности ППА [12] параметр  $a$  не является независимым и выполняет функцию нормировочного множителя для ЭЭП. В данном случае подразумевается следующая пара инвариантных преобразований:

$$\psi'(r) = k\psi(r), \quad (5)$$

$$F'(\rho) = F\left(\frac{\rho}{k}\right), \quad (6)$$

где штрихованные символы – преобразованные функции,  $k$  – произвольное число. Для нормировки ППА необходимо выбрать произвольное фиксированное значение средней ЭПА  $\langle \rho \rangle$ , которое будет соответствовать выбранной фазовой точке. Чаще всего в качестве такого числа выбирают единицу. Среднюю ЭПА для жидкости можно рассчитать по известной ПКФ [10]:

$$\langle \rho \rangle = 4\pi n \int_0^\infty \psi(r)g(r)r^2 dr, \quad (7)$$

где  $n$  – атомная плотность системы,  $g(r)$  – ПКФ. Отсюда, если подставить (4) в (7) и взять  $\langle \rho \rangle = 1$ , значение параметра  $a$  рассчитывается так:

$$a = \left[ 4\pi n \int_0^\infty e^{-br} g(r)r^2 dr \right]^{-1}. \quad (8)$$

Параметр  $b$  мы подбирали по расчетной атомной плотности  $n_c$ . В выражении (8) и (7)  $n$  – целевая атомная плотность, соответствующая целевой ПКФ, подбор  $b$  основывался на достижении согласия между  $n_c$  и  $n$ .

Для получения ЭП рассчитывается энергия связи кристалла при абсолютном нуле температуры с использованием только парной части ППА  $\varphi(r)$  в зависимости от параметра решетки  $U_{pair}(a)$ . Зная УЭС  $U_0(a)$  для данного металла, ЭП в зависимости от параметра решетки  $F(a)$  можно рассчитать так (см. 1):

$$F(a) = U_0(a) - U_{pair}(a) \quad (9)$$

Остается только преобразовать полученную функцию, так чтобы она зависела от ЭПА  $\rho$ . Для этого необходимо рассчитать зависимость  $\rho = \rho(a)$ , тогда  $F(\rho) = F(a(\rho))$ .

### Расчет ППА для железа

Целью данной работы было получить серию ППА, воспроизводящих целевую структуру жидкого металла. В качестве объекта моделирования было выбрано железо, как один из наиболее распространенных в техническом плане металлов, являющийся основой для различных сталей. ПКФ жидкого железа при температуре 1833 К взяли из данных *ab initio* МД, выполненных в работе [9]. На основе данной ПКФ выполнили расчет серии ЭПП согласно методике, описанной в работе [5]. На рис. 1, 2 приведены графики полученных ЭПП и соответствующих модельных ПКФ в сравнении с целевой кривой.

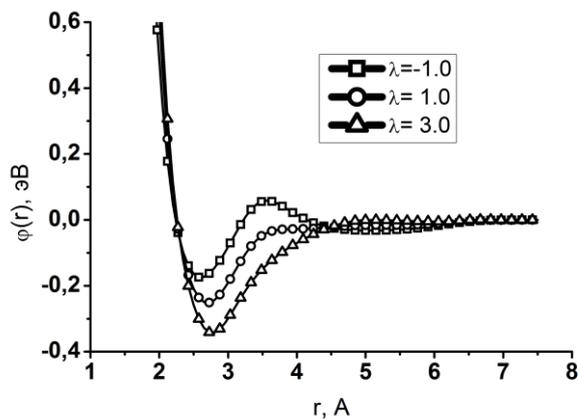


Рис. 1. Серия ЭПП для жидкого железа при  $T = 1833$  К. Параметр  $\lambda$  — определяет серию ЭПП

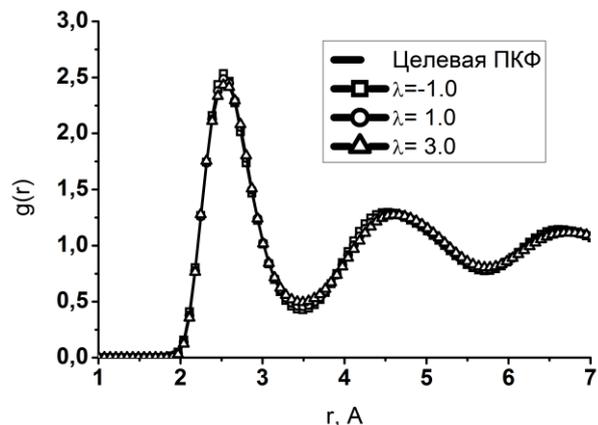


Рис. 2. Модельные ПКФ жидкого железа при  $T = 1833$  К, полученные в NPT-ансамбле с помощью различных потенциалов (рис. 1), в сравнении с целевой кривой [9]

Следующим шагом был расчет ППА на основе полученной серии ЭПП. Расчет выполнялся по описанной выше методике. В качестве  $\varphi(r)$  брали один из ЭПП, полученных по ПКФ, не внося никаких изменений. После

этого для нескольких значений параметра  $b$  ЭЭП (4) выполняли расчет ЭП и производили моделирование железа при  $T = 1833$  К в NPT-ансамбле с нулевым давлением в баростате, для определения расчетной атомной плотности. В табл. 1 приводятся значения расчетных атомных плотностей  $n_c$  в зависимости от выбранного параметра  $b$ , для потенциала с параметром  $\lambda = 1,0$ . Экспериментальное значение атомной плотности жидкого железа при температуре  $1833$  К равно  $0,0756 \text{ \AA}^{-3}$  [10]. Из таблицы видно, что наиболее близким является значение  $b$ . Таким образом определялся параметр  $b$  для каждого из потенциалов, получаемой гибридной серии ППА.

Таблица 1

Поиск параметра  $b$  по расчетной атомной плотности  $n_c$   
для потенциала с параметром  $\lambda = 1,0$

Параметр $b, \text{\AA}^{-1}$	Расчетная атомная плотность $n_c, \text{\AA}^{-3}$
1,00	0,0769
1,50	0,0763
2,00	0,0757
2,03	0,0756
2,06	0,0755
2,50	0,0750

На рис. 3, 4 приведены графики полученных ЭЭП и ЭП для различных значений параметра  $\lambda$ , соответствующих гибридной серии ППА. Серия ЭПП приведена на рис. 1, эти функции не изменялись. На рис. 5 приведены графики модельных ПКФ, полученных с ППА, в сравнении с целевой кривой из работы [9]. Сравнивая рис. 2 и 5, становится очевидно, что переход от модели парного потенциала к модели ППА не повлиял существенно на характер вырождения по структуре модели. Для количественного сопоставления вырождения ЭПП и ППА на рис. 6 приводится зависимость невязки между целевой и модельными ПКФ от параметра  $\lambda$ . Видно, что зависимость имеет тот же характер с одним минимумом, который остался на том же месте, хотя само значение в случае ППА оказалось даже ниже, чем при ЭПП.

В табл. 2 приводятся основные параметры модели ОЦК (объемно-центрированная кубическая решетка) железа при абсолютном нуле температуры с потенциалом  $\lambda = 1,0$ , в сравнении с экспериментальными или *ab initio* данными. Из таблицы видно, что наиболее оптимальный по невязке (см. рис. 6) ППА достаточно хорошо воспроизводит ОЦК железо при абсолютном нуле.

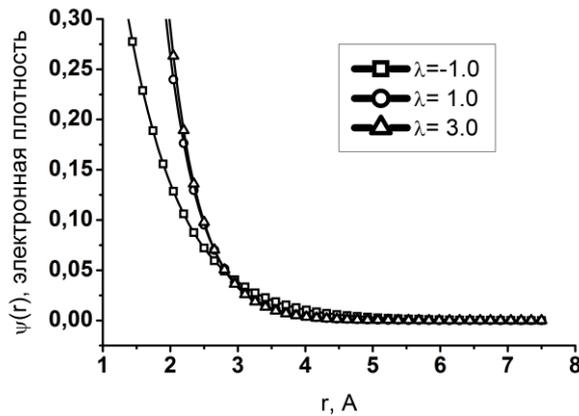


Рис. 3. ЭЭП ППА для различных значений параметра  $\lambda$

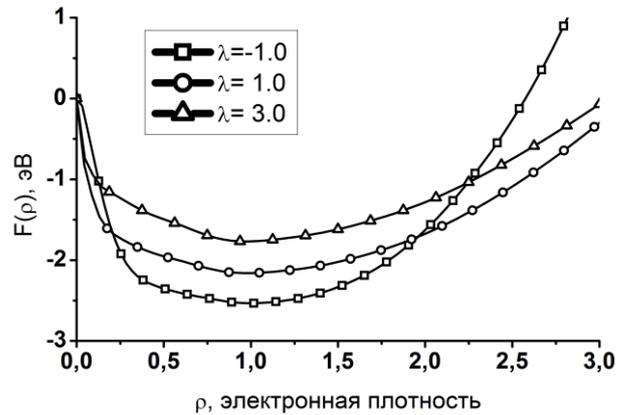


Рис. 4. ЭП ППА для различных значений параметра  $\lambda$

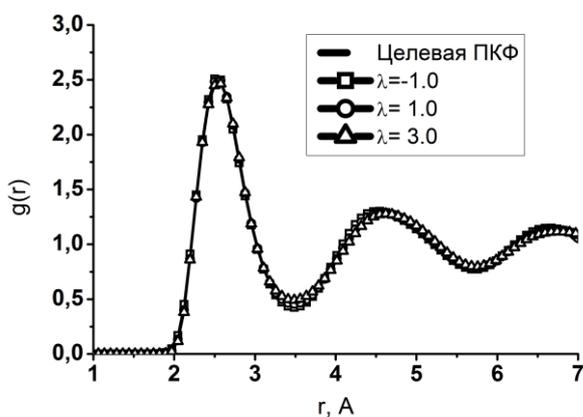


Рис. 5. Модельные ПКФ, полученные в NPT-ансамбле с помощью ППА, соответствующих различным значениям параметра  $\lambda$ , в сравнении с целевой кривой [9]

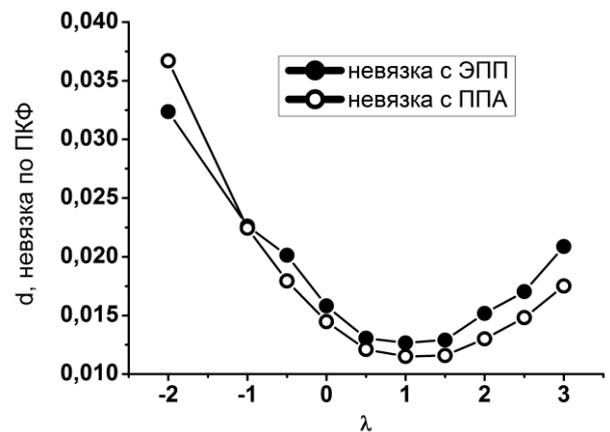


Рис. 6. Невязка по ПКФ между целевой и модельными кривыми, соответствующими ЭПП и ППА для различных значений параметра  $\lambda$

Таблица 2

Расчетные характеристики ОЦК железа при  $T = 0$  К с ППА  $\lambda = 1,0$

Параметр ОЦК железа, $T = 0$ К	Эксперимент/ <i>ab initio</i> [11]	ППА $\lambda = 1,0$
$a_0$ , Å (равновесный параметр решетки)	2,8665	2,8671
$E_0$ , эВ/атом (энергия связи)	-4,28	-4,28
$C_{11}$ , ГПа (модуль упругости)	242	252,7
$C_{12}$ , ГПа (модуль упругости)	146,5	161,3
$C_{44}$ , ГПа (модуль упругости)	112	110,9
$E_v$ , эВ (энергия образования вакансии)	2,00	1,63
$E_{vm}$ , эВ (энергия миграции вакансии)	0,66	0,45
$E_s(100)$ , эВ/Å <sup>2</sup> (энергия образования поверхности)	0,136	0,153

## Заключение

Результатом работы стала серия гибридных ППА, воспроизводящих с высокой точностью одну и ту же структуру жидкого железа при  $T = 1833$  К. Кроме этого, полученные ППА неплохо воспроизводят кристаллическое железо. Таким образом, было показано вырождение ППА по ПКФ, подобно тому, которое было продемонстрировано в работах [6, 7] для ЭПП.

## Библиографический список

1. Toth, G. Interactions from diffraction data: historical and comprehensive overview of simulation assisted methods / G. Toth // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. Pp. 1–18.
2. Henderson, R.L. A uniqueness theorem for fluid pair correlation functions / R.L. Henderson // Phys. Lett. A. 1974. V. 49. Pp. 197–198.
3. Chayes, J.T. On the validity of the inverse conjecture in classical density functional theory / J.T. Chayes, L. Chayes // J. Stat. Physics. 1984. V. 36. Pp. 471–488.
4. Belashchenko, D.K. Families of Intermolecular Potentials Corresponding to Identical Structure of Noncrystalline Substances in the Method of Molecular Dynamics / D.K. Belashchenko // Russian J. Phys. Chem. 2004. V. 78. № 9. Pp. 1621–1628.
5. Starukhin, V.A. Application of the Schommers Method for Constructing a Hybrid Pair Potential / V.A. Starukhin, D.K. Belashchenko, A.A. Mirzoev, A.G. Vorontsov // Russian Metallurgy (Metally). V. 2012. № 8. Pp. 705–712.
6. Daw, M.S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. Pp. 6443–6453.
7. Belashchenko, D.K. Embedded Atom Model for Liquid Metals: Liquid Iron / D.K. Belashchenko // Russian J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 5. Pp. 758–768.
8. Rose, J.H. Universal features of the equation of states of metals / J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 6. Pp. 2963–2969.
9. Соболев, А.Н. Структура и свойства жидкого железа: первопринципное компьютерное моделирование / А.Н. Соболев, А.А. Мирзоев // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2009. – С. 1–4.
10. Waseda, Y. The structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids / Y. Waseda. – New York: McGraw-Hill, 1980. – 325 p.
11. Chamati, H. / Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(100) / H. Chamati, N.I. Papanicolaou, Y. Mishin, D.A. Papaconstantopoulos // Surface Science. 2006. V. 600. Pp. 1793–1803.

[К содержанию](#)