

文章编号: 1000-0364(2005)04-0656-05

金属的原子间多体势模型及其拟合方法*

文玉华^{1**}, 朱梓忠¹, 邵桂芳²

(1. 厦门大学物理系, 厦门 361005; 2. 重庆工学院计算机学院, 重庆 400050)

摘要: 在本文中, 我们构造了金属 Ta 元素的 Finnis-Sinclair 型的嵌入原子势。并采用蒙特卡罗方法求解给出了此元素的多体势函数的参数。结果显示, 本文拟合的参数能够较好的反映这种元素的结构特征和物理性质。

关键词: 原子间作用势; 嵌入原子方法; 金属

中图分类号: O562.4, O614 **文献标识码:** A

Interatomic many-body potential model in metal

WEN Yur-hua¹, ZHU Zi-zhong¹, SHAO Gui-fang²

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China;

2. Department of Computer Science, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, P. R. China)

Abstract: In this paper, we construct the interatomic many-body potential for the tantalum metal in the framework of the Finnis-Sinclair model, and determine the functions by fitting to the equilibrium lattice constant, sublimation energy, elastic constants, and vacancy-formation energy of the pure tantalum metal using Monte Carlo methods.

Key words: Interatomic potential, Embedded-atom method, Metal

1 引言

在材料科学领域, 采用计算机模拟研究材料的结构与物性是非常必要的。它一方面可以省去实验上的复杂性和存在的不确定性因素, 另一方面可以节省高昂的材料费用, 并且可以很容易地实现计算机实验的可重复性。对材料的结构与物性的计算机模拟一般由两部分组成: 材料自身的模型化; 它的结构要受两个因素制约, 即结构应尽量接近实验观察到的形态和受到计算机内存和计算时间的限制。对实验观察到的物理性质及有代表

性的特征进行模拟计算。所采用的计算模型一般有两类: 连续体模型和原子论模型。连续体模型就是把材料看作连续的介质, 采用的方法大多是有限元方法, 它的研究对象是有限小的单元。原子论模型是把材料看作由许多单个原子的聚集体, 它的研究对象则是单个原子, 材料的各个宏观量则由所有原子的统计量给出。目前, 经常采用的原子级模拟方法有分子动力学方法、蒙特卡罗方法和晶格动力学方法。而作为原子层次计算机模拟关键因素的原子间作用势, 目前已成为研究材料的一个很大的约束因素。

* 收稿日期: 2004-08-20

基金项目: 福建省自然科学基金 (批准号: Z0513004) 资助的课题

作者简介: 文玉华 (1973 -), 男, 湖北南漳, 副教授, 博士, 研究方向为计算凝聚态物理。

** 通讯联系人: 文玉华, E-mail: wenyuhua@tsinghua.org.cn

对势由于其简洁的形式以及计算量小,曾经被广泛应用在金属以及非金属的原子级模拟中,但其固有的缺陷无法克服^[12]。在金属元素中,由于传导电子可以在固体中运动。两个原子间的作用不仅仅与它们之间的距离有关,还与两原子所处的局部环境有关,所以是多体相互作用。八十年代初期,Daw 与 Baskes^[13~15]在密度泛函的基础上,考虑了原子间的多体效应,提出了嵌入原子势(EAM)模型,避免了对势中固有的缺陷。根据该模型,系统的总能量可以表达成如下两项的总和:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}(R_{ij}) - \sum_i F(\rho_i) \quad (1)$$

式中第一项是对势项,根据需要可以取不同的形式;第二项 F 是嵌入能, ρ_i 是除第 i 个原子以外的所有其它原子的核外电子在第 i 个原子处产生的电子云密度之和,可以表示为:

$$\rho_i = \sum_j \phi_j(R_{ij}) \quad (2)$$

$\phi_j(R_{ij})$ 是第 j 个原子的核外电子在第 i 个原子处贡献的电荷密度, R_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子之间的距离。对于不同的金属,嵌入能函数和对势函数需要通过拟合金属的宏观参数来确定。

Finnis 和 Sinclair^[10]根据金属能带的紧束缚理论,发展了一种在数学上等同于 EAM 的势函数,并给出了多体相互作用势的函数形式,将嵌入能函数设为平方根形式,即:

$$F(\rho) = \sqrt{\rho} \quad (3)$$

在 Finnis 与 Sinclair 初期提出这个势类的文献中,曾经给出了 Ta 的拟合结果,但他们对于电子密度项采取了简单形式 $F(\rho) = (\rho - \rho_0)^2$ 。这个平方项对距离 r 的二阶导数为常数,这显然不太合适,因为弹性常数以及振动性质与其二阶导数是密切相关的。

Ackland 等人^[16]在此基础上对对势项以及电子密度项做了修改,将它们写为多项式之和:

$$V_{ij}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^m A_k (R_{ak} - R_{ij})^3 H(R_{ak} - R_{ij}) \quad (4)$$

$$\phi_j(R_{ij}) = \sum_{k=1}^n B_k (B_{bk} - R_{ij})^3 H(B_{bk} - R_{ij}) \quad (5)$$

当 $x > 0$ 时, $H(x) = 1$; 当 $x < 0$ 时, $H(x) = 0$ 。 A_k, R_{ak}, B_k, R_{bk} 为常数,且有 $R_{a1} > R_{a2} > \dots > R_{am}, R_{b1} > R_{b2} > \dots > R_{bn}$, 它们的值随金属物质不同而有所不同。他们对 Cu, Ag, Au, Ni 等 fcc 结构,取 $m = 6, n = 2$ 。通过拟合这些金属的弹性常数、点阵常数、空位形成能、结合能及压强体积关系给出了 Cu, Al, Ni, Ag 的多体势函数。

本文将采用 Ackland 等人提出的形式,给出金属 Ta 的 EAM 势。它虽然比 Finnis 与 Sinclair 的平方形式有所改进,但其缺点是很明显的:在线弹性范围内,施加任何形式的应力,都可以分解为两部分:引起体积变化的正应力(静水压力)和保持体积不变的偏应力。因此我们在考虑体积模量 B 与弹性常数 C 的关系时,仅仅只需要考虑静水压力的情况即可。对于立方晶系,根据弹性理论,经过一系列的推导,我们可以得到:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$$

从上式可以看到,体积模量只与弹性常数 C_{11}, C_{12} 有关,而与 C_{44} 无关。所以, Ackland 仅仅拟合体积模量,只能保证 $C_{11} + 2C_{12}$ 的准确性,而不能保证 C_{11} 和 C_{12} 各自的准确性。至于 C_{44} 就更没有办法保证了。反之,如果我们拟合了弹性常数 C_{11}, C_{12} 与 C_{44} ,则可以确保体积模量的准确性。所以本文将采用 Ackland 等人提出的形式,把弹性常数 C_{11}, C_{12} 和 C_{44} 与点阵常数、结合能及空位形成能一起作为拟合性质,给出金属 Ta 的 EAM 势,以达到改进势函数的目的。

2 势函数的拟合

为了拟合金属的结合能、空位形成能、弹性常数,我们必须首先要知道它们各自的表达式。根据方程(1),对单质元素,结合能可以表述如下:

$$E_c = F(\rho_0) + \frac{1}{2} \sum_j V(R_j) \quad (6)$$

此处, ρ_0 是理想晶体结构中的 ρ_i 值,求和遍历所有近邻原子。

空位形成能包含了处在非平衡态晶体的能量信息,所以在拟合过程中必须加以考虑。对于空位形成能,则有:

$$E_v = E_c - F(\rho_0) + F(\rho_0) \quad (7)$$

系统中每一原子所在处的应力值 可根据势函数得到。由下式给出：

$$F (0) = \frac{1}{0} \left[\frac{1}{2} \sum_j \frac{R_j R_j}{R_j} V (R_j) - \frac{R_j R_j}{R_j} \phi (R_j) \right] \quad (8)$$

而对于系统的弹性常数 C ,则可以由下式给出：

$$0 C = \frac{1}{2} \sum_j \frac{R_j R_j R_j R_j}{R_j^2} \times \left[V (R_j) - \frac{V (R_j)}{R_j} \right] - F (0) \sum_j \left[\frac{R_j R_j R_j R_j}{R_j^2} \times \left[\phi (R_j) - \frac{\phi (R_j)}{R_j} \right] \right] + F (0) \sum_j \frac{R_j R_j}{R_j} \times \phi (R_j) \frac{R_j R_j}{R_j} \phi (R_j) \quad (9)$$

这里, 0 是原子的体积。 , , , 分别代表坐标轴 x, y, z 中任意的一个。

由于 Ta 元素属于 bcc 结构,从晶体学的对称性角度考虑,独立的弹性常数仅为 C_{11}, C_{12}, C_{44} 。而平衡条件,则由于 bcc 结构的对称性,有 $C_{12} = C_{13} = C_{23} = 0$,而且 $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ 。所以,平衡条件仅需满足：

$$C_{11} = 0 \quad (10)$$

表 1 实验值与拟合后得到的值。(第一行中每一列中下面的符号代表单位,第二行中每一列上面的数值代表实验值,下面的数值是拟合值)

Table 1 The experimental (upon in the second line) and computational value (down in the second line). The symbols, lied down in the first line, denote the unit

a_0 (nm)	E_c (eV)	E_v (eV)	C_{11} (10^{11} Pa)	C_{12} (10^{11} Pa)	C_{44} (10^{11} Pa)	τ_{11} (10^{11} Pa)
0.33013 ^a	8.089 ^b	3.30 ^c	2.62 ^d	1.56 ^d	0.826 ^d	0.0 ^e
	8.090	3.297	2.904	1.519	0.826	4.0E - 8

a, b, c, d: denote the data extracted from ref. [20], ref[21], ref[22], and ref. [23], respectively.
e: denotes the data as the theoretical value.

表 2 金属 Ta 的多体势参数

Table 2 The parameters of many-body potential of Ta metal

R_{a1}	R_{a2}	R_{a3}	R_{a4}	R_{a5}	R_{a6}	R_{b1}	R_{b2}
1.4142	1.25598	1.1582	1.0	0.948823	0.86603	1.4142	1.0
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	B_1	B_2
0.88555	- 24.1179	69.4171	2.06413	- 49.0399	96.4892	52.4888	18.1646

为了拟合 W, Ta 的结合能、空位形成能、 C_{11}, C_{12}, C_{44} 以及平衡条件,我们取 $m = 6, n = 2$,以满足拟合方程的需要。这样,在拟合过程中就有八个未知量需要决定。我们定义一个量 Q ,这八个未知量通过使 Q 最小化而取得。 Q 的定义如下：

$$Q = \left\{ 10 \times \frac{E_c^{cal} - E_c^{exp}}{E_c^{exp}} \right\}^2 + \left\{ 10 \times \frac{E_v^{cal} - E_v^{exp}}{E_v^{exp}} \right\}^2 + \left\{ \frac{C_{11}^{cal} - C_{11}^{exp}}{C_{11}^{exp}} \right\}^2 + \left\{ \frac{C_{12}^{cal} - C_{12}^{exp}}{C_{12}^{exp}} \right\}^2 + \left\{ \frac{C_{44}^{cal} - C_{44}^{exp}}{C_{44}^{exp}} \right\}^2 + (10^4 \tau_{11})^2 \quad (11)$$

上式中符号的上标 cal 代表计算值,exp 代表实验值。

3 拟合的结果与讨论

在拟合时, R_{ak}, R_{bk} 根据元素的具体结构情况预先给定,为了通过方程(11)与(13)得到 A_k, B_k 的值,我们采用蒙特卡罗方法使得 Q 最小化,具体的方法可参见文献[18,19]。在表 1 中,我们列出了实验值,与本文拟合后得到的值作对比。由此可见,拟合的结果基本上比较满意。在表 2 中,我们列出了拟合的 A_k, B_k 结果。

由于多体势考虑了多体效应,两个原子间的作用力不仅与它们之间的距离相关,也与这两个原子所处的局部环境有关,所以并不能如对势那样可以直接给出两个原子间的作用势。但多体势在平衡点附近可以由等效对势来表示。等效对势定义如下:

$$V_{\text{eff}} = V(R) - 2F(\rho_0)\phi(R) \quad (12)$$

这个等效是有条件的,即晶体的密度或者配位数没有大的变化,且可以忽略 $E(\rho)$ 的二阶以及高阶导数情况下才成立的。这里 ρ_0 是理想晶格结构下的电子密度。根据这个方程,我们给出了 Ta 的等效对势图如图 1 所示。可见,它和一般的经验对势的曲线是很相似的,这也和 Rose 方程^[24] 是基本一致的。

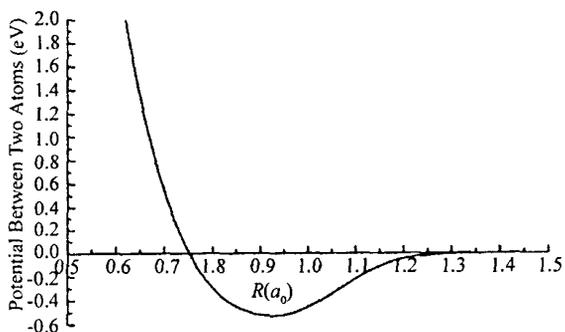


图 1 Ta 元素两原子间的等效对势

Fig. 1 The atomic effective pair potential of Ta metal

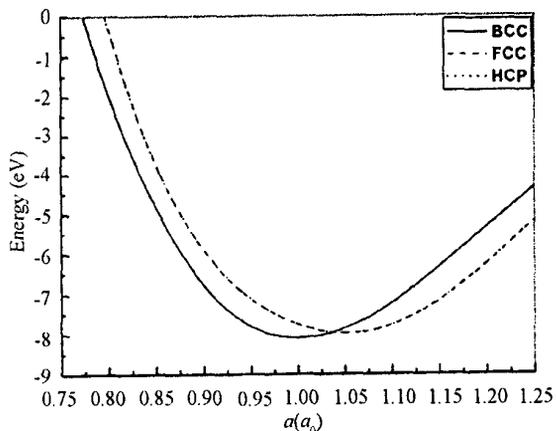


图 2 Ta 的能量随晶格常数 a 的变化关系。图中 $a_0 = 0.33013 \text{ nm}$ 为 Ta 的 bcc 结构 300 K 时的晶格常数。

Fig. 2 The Ta energy as a function of the lattice constant. $a_0 = 0.33013 \text{ nm}$ is the lattice constant of bcc structure of Ta metal at 300 K

在实际模拟计算中,我们拟合的多体势不仅

仅应当可以应用在理想的晶体结构中,更多地应用在具有缺陷如存在位错或界面中,所以必须保证在这个势框架下的晶体具有一定的结构稳定性,而且要保证这种结构比其它的结构具有更好的稳定性。为了检验拟合的势函数是可靠的,我们在图 2 中给出了 Ta 的 bcc, fcc 和 hcp 结构的结合能曲线。应该解释的是,在 hcp 结构中, c 与 a 的比值选为理想值 1.633, 所以图中的 hcp 结构的曲线和 fcc 结构的曲线是重合的。从该图可以看出,在 $a = 1.0$ 附近, bcc 结构能量比 fcc 及 hcp 结构都要低。能量最低点 -8.090 eV 出现在 bcc 结构曲线的 $a = 1.0$ 处, 这表明我们的势函数是可靠的。事实上, fcc 结构的能量最低点大约为 -7.97 eV (对应于 $a = 1.0514$), 比 bcc 结构的能量最低点要高出 0.12 eV , 这说明 bcc 结构是三种结构中最低的能态, 因而是最稳定的结构。

为了考察 bcc 结构自身的稳定性, 我们做如下比较: 定义 bcc 结构的三个方向的晶格常数为 a_1, a_1, a_2 。考察 a_1, a_2 各自变化时结构的稳定性情况。计算的结果如图 3 所示。显然, 在 $a_1 = a_2 = 1.0$ 处, bcc 结构的能态最低。可见在我们拟合的多体势框架下, 金属 Ta 的 bcc 结构是稳定的。

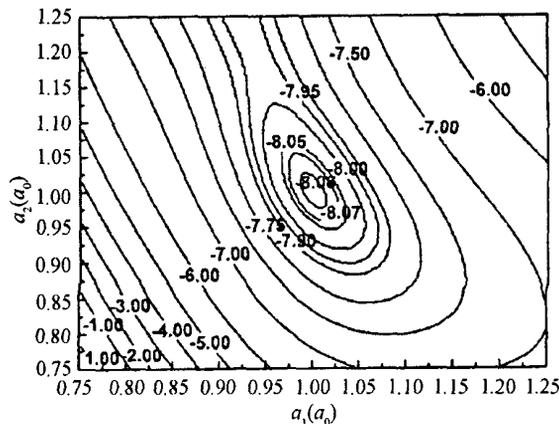


图 3 Ta 的能量随晶格常数 a_1 与 a_2 的变化关系。图中 a_0 定义同图 2, 能量单位为电子伏特 (eV)。

Fig. 3 The cohesive energy as a function of a_1 and a_2 of the lattice constant for Ta metal. a_0 is the same as that in Fig. 2, and the energy unit is eV.

4 结论

在原子级的模拟手段中,包括分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟方法,可靠的原子间作用势的建立对模拟的结果是至关重要的。而目前在原子间作用势的建立方面的工作还有所欠缺。在本文中,我

们构造了 Finnis-Sinclair 型的金属 Ta 的嵌入原子多体势函数, 并采用蒙特卡罗求解方法给出了势函数的参数。随后, 我们讨论了在此势框架下这种元素的结构稳定性问题。结果显示, 本文拟合的参数决定的原子间势函数能够较好的反映这种元素的结构特征和物理性质。

参考文献:

- [1] Penkalla H J, Schubert F and Janson J. Materials for Advanced Power Engineering [M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1994. 675.
- [2] Nabarro F R N and Villiers H L D. The Physics of Creep [M]. London: Taylor and Francis, 1995. 459.
- [3] Vitek J M, David S A, Boatner L A. Microstructural development in single crystal Nickel-Base superalloy welds [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 1997, 2: 109.
- [4] David S A, Vitek J M, Boatner L A, *et al.* Welding of Nickel-base superalloy single crystals [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 1997, 2: 79.
- [5] Hiroshi Harada and Hideyuki Murakami. in Springer Series in Mater. Sci [C]. Berlin: Springer, 2000, 34: 39.
- [6] Lukas P, Kunz L, Svoboda J. Retardation of creep in 001-oriented superalloy CMSX-4 single crystals by superimposed cyclic stress [J]. Mater. Sci. & Eng., 1997, A234: 459.
- [7] Zhao L G, Tong J, Vermeulen B, Byrne J. on The uniaxial mechanical behaviour of an advanced nickel base superalloy at high temperature [J]. Mech. Mater. 2001, 33: 593.
- [8] Erickson G L. in: Pro. 8th Int. Symp. On Superalloy [C]. Pennsylvania: TMS, 1996. 35
- [9] Caron P, Khan T. in: Cost 50/501 Conference on Materials for Advances Power Engineering [C]. edited by Lecomte-Beckers J, Germany: FZ Julich, 1998. 897.
- [10] Finnis M W, Sinclair J E. A simple N-body potential for transition metals [J]. Philos. Mag., 1984, A50: 45.
- [11] Ackland G J, Thetford T. An improved N-body semi-empirical model for body-centred cubic transition metals [J]. Philos. Mag., 1987, A56: 15.
- [12] Gamei A F, Anton D L. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part . model alloys [J]. Met. Trans., 1997, A16: 1985.
- [13] Daw M S, Baskes M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals [J]. Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 1285.
- [14] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals [J]. Phys. Rev., 1984, B29: 6443.
- [15] Daw M S. Model of metallic cohesion: The embedded atom method [J]. Phys. Rev., 1989, B39: 7441.
- [16] Ackland G J, Tichy G, Vitek V and Finnis M W. Simple n - body potentials for the noble metals and nickel [J]. Philos. Mag., 1987, A56: 735.
- [17] Igarashi M, Khantha and Vitek V. N-Body interatomic potentials for hexagonal Close Packed metals [J]. Philos. Mag., 1991, B63: 603.
- [18] 冯康. 数值计算方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 1978. 210.
- Feng K. Numerical Calculation Methods [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1978. 210.
- [19] Meyer H A. Symposium on Monte Carlo Methods [M]. London: John Wiley, 1956. 67.
- [20] Barrett C S, Massalski T B. Structure of Metals [M]. Oxford: Pergamon Press, 1980. 626.
- [21] Kittel C. Introduction to Solid State Physics [M]. New York: Wiley, 1976. 74.
- [22] Baskes M I. Modified embedded - atom potentials for cubic materials and impurities [J]. Phys. Rev., 1992, B46: 2727.
- [23] Brandes E A, Brook G B. Smithells Metal Reference Book [M]. Boston: Butterworth Heinemann, 1992. 467.
- [24] Rose J H, Smith J R, Guinea F, *et al.* Universal features of the equation of state of metals [J]. Phys. Rev., 1984, B29: 2963.