

УДК 539.2

Б.М. ИСКАКОВ, Ж.К. СУЛЕЙМЕНОВА, Н.Б. ШАМБУЛОВ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ

Представлены результаты определения параметров потенциала Морзе для меди. Показано, что изменения параметров достигают насыщения, когда число атомов, окружающих начальный атом, превышает 200.

При исследовании кинетики накопления точечных дефектов в облученной меди [1] была показана сильная зависимость концентрации точечных дефектов от значения энергии миграции дефектов в металлах. Особенно резко изменяются концентрации междуузельных атомов при изменении их энергии миграции.

Анализ работ, посвященных определению энергии миграции точечных дефектов в металлах, свидетельствует о большом разбросе значений энергии, найденных экспериментальными, теоретическими и расчетными методами. Так, например, экспериментальные значения энергии миграции вакансий в меди варьируются от 0,6 до 1,08 эВ (таблица 1), теоретические от 0,6 до 1,3 эВ (0,6 [3], 0,97 [4], 1,0 [5–10], 1,3 [11]) и расчетные значения – от 0,34 до 1,0 эВ (таблица 2).

Таблица 1. Экспериментальные значения энергии миграции вакансий в Cu, эВ [2]

Метод самодиф- фузии	Метод дислокацион- ных петель	Закалка	Закалка и облу- чение
0.77–0.88	0.60	0.71–1.08	0.67–0.72

Таблица 2. Расчетные значения энергии миграции вакансий в Cu, эВ

Потенциал Морзе	Комбинирован- ный потенциал	Потенциал Борна -Майера	Теория упругости
0.88, 0.99 [12], 1.00 [13] 0.83, 0.77 [14]	0.81 [15]	0.34 [14]	0.92 [16, 17]

Из таблицы 2 хорошо видно, что использование даже одного потенциала парного взаимодействия атомов (потенциала Морзе) приводит к значительному разбросу расчетных значений энергии миграции вакансий в меди, полученных разными авторами. Причиной столь выраженного расхождения расчетных значений энергии миграции вакансий является, возможно, некая методическая неточность, допускаемая в вычислениях. Или, вообще, использование потенциала

Морзе не может обеспечить приемлемую точность расчетов. Поэтому в данной работе предпринята попытка достаточно строго подойти к определению постоянных потенциала Морзе для последующего вычисления энергии миграции вакансий в Cu и других металлах.

Одним из первых работ, посвященных определению параметров потенциала Морзе для кубических кристаллов, была [18]. Методика определения констант, изложенная в этой работе, повторялась в той или иной мере в последующих исследованиях, посвященных данной проблеме. Мы тоже придерживаемся этой методики, но попытаемся по возможности расширить ее. Расширение возможностей методики будут касаться, во-первых, вывода системы уравнений для определения параметров потенциала Морзе. И, во-вторых, будут направлены на установление условий, при которых система уравнений может быть решена аналитическим путем.

При объединении атомов в решетку энергия взаимодействия является функцией координат всех атомов в кристалле

$$U = U(r_1, r_2, \dots, r_N).$$

Если для расчета энергии взаимодействия  $N$  атомов в кристалле использовать двухчастичные или парные взаимодействия, то полная энергия взаимодействия определяется формулой

$$U = \frac{1}{2} N \sum_i^N U_i, \quad (1)$$

где  $U_i$  – энергия парного взаимодействия атома, выбранного в качестве начального, с  $i$ -ым атомом. Суммирование производится по всем атомам один раз, а так как атомы одного металла идентичны, то полученную сумму умножают на число атомов  $N$ . Коэффициент  $\frac{1}{2}$  появляется из-за того, что в качестве начального может быть любой атом решетки и  $U_{ij} = U_{ji}$ .

Потенциал парного взаимодействия Морзе имеет вид

$$U_i = U(r_i) = D \{ \exp[-2\alpha(r_i - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r_i - r_0)] \}. \quad (2)$$

Здесь  $D = -U(r_0)$  показывает глубину потенциальной ямы взаимодействия между атомами с номером  $i$  и начальным;  $r_i$  - расстояние между этими атомами;  $r_0$  - расстояние между атомами, на котором потенциал достигает минимума (не совпадает с расстоянием между ближайшими атомами, но имеет тот же порядок.);  $\alpha$  - параметр, имеющий размерность [ $m^{-1}$ ]. Если ввести постоянную  $\zeta = \exp(\alpha r_0)$ , то выражение (2) можно представить в виде

$$U(r_i) = D\zeta^2 \exp(-2\alpha r_i) - 2D\zeta \exp(-\alpha r_i).$$

Для кубических кристаллов расстояние между атомами можно выразить, используя кристаллографические индексы и параметр решетки. Тогда

$$r_i = a \sqrt{m_i^2 + n_i^2 + l_i^2} = a M_i,$$

где  $a$  - длина ребра элементарной ячейки кубического кристалла (параметр решетки),  $m_i, n_i, l_i$  - кристаллографические индексы положения  $i$ -го атома относительно начального атома в решетке кристалла. С учетом этого соотношения потенциал Морзе можно представить удобной для расчетов формулой

$$U_i(a) = D\zeta^2 \exp(-2\alpha a M_i) - 2D\zeta \exp(-\alpha a M_i). \quad (3)$$

Подставляя (3) в (1), получим полную энергию кристалла, обусловленную парным взаимодействием атомов

$$U = \frac{1}{2} ND\zeta^2 \sum_i^N \exp(-2\alpha a M_i) - ND\zeta \sum_i^N \exp(-\alpha a M_i),$$

При  $T=0$  К параметр решетки должен быть  $a_0$  и тогда полную энергию взаимодействия атомов в кристалле при температуре абсолютного нуля можно будет определить по формуле

$$U_0 = \frac{1}{2} ND\zeta^2 \sum_i^N \exp(-2\alpha a_0 M_i) - ND\zeta \sum_i^N \exp(-\alpha a_0 M_i).$$

Полная энергия взаимодействия атомов в равновесном состоянии равна энергии связи или энергии сублимации кристалла  $E_s$ . Следовательно, одно из уравнений для определения констант потенциала Морзе будет иметь вид

$$E_s = \frac{1}{2} ND\zeta^2 \sum_i^N \exp(-2\alpha a_0 M_i) - ND\zeta \sum_i^N \exp(-\alpha a_0 M_i).$$

Для нахождения всех параметров потенциала Морзе необходимы еще два уравнения, поэтому воспользуемся первым и вторым производными от полной энергии кристалла, как функции от расстояния между атомами.

$$\begin{aligned} \frac{dU}{da} &= -\alpha ND\zeta^2 \sum_i^N M_i \exp(-2\alpha a M_i) + \\ &+ \alpha ND\zeta \sum_i^N M_i \exp(-\alpha a M_i), \end{aligned} \quad (4)$$

$$2\alpha^2 ND\zeta^2 \sum_i^N M_i^2 \exp(-2\alpha a M_i) -$$

$$\frac{d^2U}{da^2} = -\alpha^2 ND\zeta \sum_i^N M_i^2 \exp(-\alpha a M_i).$$

По определению, полная энергия кристалла, атомы которого находятся на равновесных расстояниях друг от друга, будет минимальна. Поэтому уравнение (4) в случае  $a = a_0$  будет следующим:

$$\begin{aligned} 0 &= -\zeta \sum_i^N M_i \exp(-2\alpha a_0 M_i) + \\ &+ \sum_i^N M_i \exp(-\alpha a_0 M_i). \end{aligned}$$

Третье уравнение находим, связав вторую производную полной энергии от расстояния между атомами со сжатием кристалла. Известно, что

$$K = \frac{1}{k} = -V_0 \left( \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V=V_0}, \text{ где } K \text{ - модуль объемной}$$

упругости,  $k$  - объемная сжимаемость,  $V$  - объем кристалла (в случае кубического кристалла  $V = na^3$ ,  $n$  - число элементарных ячеек в кристалле). Если на одну элементарную ячейку приходится  $c$  атомов (в ОЦК решетка 2 атома и в

ГЦК – 4 атома), то общее число атомов в кристалле будет  $N = cn$ . Поэтому

$$V = \frac{Na^3}{c}, \quad V_0 = \frac{Na_0^3}{c}. \quad \text{Соответственно,}$$

$$\left( \frac{d^2U}{da^2} \right)_{a=a_0} = \left( \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V=V_0} \left( \frac{dV}{da} \right)_{a=a_0}^2.$$

Тогда

$$2\alpha^2 DN \zeta^2 \sum_i^N M_i^2 \exp(-2\alpha a_0 M_i) - \frac{9Nka_0}{c} = -\alpha^2 DN \zeta \sum_i^N M_i^2 \exp(-\alpha a_0 M_i), \quad (5)$$

Итак, для определения  $\alpha, D$  и  $r_0$  имеем систему из трех уравнений:

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \frac{1}{2} D \zeta^2 \sum_i^N \exp(-2\alpha a_0 M_i) - \\ &- D \zeta \sum_i^N \exp(-\alpha a_0 M_i), \\ 0 &= -\zeta \sum_i^N M_i \exp(-2\alpha a_0 M_i) + \\ &+ \sum_i^N M_i \exp(-\alpha a_0 M_i), \quad (6) \\ -\frac{9Ka_0}{c} &= 2\alpha^2 D \zeta^2 \sum_i^N M_i^2 \exp(-2\alpha a_0 M_i) - \\ &- \alpha^2 D \zeta \sum_i^N M_i^2 \exp(-\alpha a_0 M_i), \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_s$  – энергия сублимации, приходящаяся на один атом.

Система уравнений (6) может быть использована только тогда, когда  $M_i = const$  для любых  $i$ , или монотонно изменяется с увеличением  $i$ . Однако  $M_i$  изменяется скачком от одной группы атомов, окружающих начальный атом, к другой группе атомов. Так, для ГЦК решетки первые 12 атомов, окружающих начальный атом в узле решетки, имеют одинаковый  $M_i = M_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ . У следующих 6 атомов –

$M_i = M_2 = 1$ , затем у 24 атомов  $M_i = \sqrt{\frac{3}{2}}$  и т.д.

Поэтому суммы, входящие в уравнения (6), должны иметь следующий вид:

$$S_1 = \sum_{j=1}^L \sum_{i=N_{j-1}+1}^{N_j} \exp(-2\alpha a_0 M_i),$$

$$S_2 = \sum_{j=1}^L \sum_{i=N_{j-1}+1}^{N_j} \exp(-\alpha a_0 M_i),$$

$$S_3 = \sum_{j=1}^L \sum_{i=N_{j-1}+1}^{N_j} M_i \exp(-2\alpha a_0 M_i),$$

$$S_4 = \sum_{j=1}^L \sum_{i=N_{j-1}+1}^{N_j} M_i \exp(-\alpha a_0 M_i),$$

$$S_5 = \sum_{j=1}^L \sum_{i=N_{j-1}+1}^{N_j} M_i^2 \exp(-2\alpha a_0 M_i),$$

$$S_6 = \sum_{j=1}^L \sum_{i=N_{j-1}+1}^{N_j} M_i^2 \exp(-\alpha a_0 M_i),$$

где

$$L = 1, 2, \dots, z; \quad N_0 = 0, N_1 = 12, N_2 = 18, N_3 = 42,$$

для ГЦК решеток. Из этих формул видно, что с увеличением числа атомов, используемых для нахождения значений констант потенциала Морзе, значения сумм будут изменяться. С учетом этих сумм получаем простую систему уравнений для определения констант потенциала Морзе

$$\frac{\zeta}{2} S_1 - S_2 = \frac{\varepsilon_s}{\zeta D},$$

$$S_4/S_3 = \zeta. \quad (7)$$

$$S_6 - 2\zeta S_5 = \frac{9Ka_0}{\alpha^2 \zeta c D}.$$

Уравнения (7) позволяют получить общие выражения для определения  $D, \alpha$  и  $r_0$ :

$$D = \frac{2\varepsilon_s S_3^2}{S_4(S_1 S_4 - 2S_2 S_3)}, \quad (8)$$

$$\alpha = 3 \sqrt{\frac{Ka_0}{2c\varepsilon_s}} \sqrt{\frac{S_1 S_4 - 2S_2 S_3}{S_3 S_6 - 2S_4 S_5}}, \quad (9)$$

$$r_0 = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{S_4}{S_3}\right). \quad (10)$$

Аналитические решения уравнений (8)-(10) может быть найдено относительно легко, видимо, только для первой координационной сферы. К примеру, когда атом ГЦК решетки, взятый в качестве начального, окружен 12 ближайшими атомами. Для вычисления параметров потенциала Морзе с учетом последующих атомов придется, скорее всего, воспользоваться значением  $\alpha$ , найденным для предшествующей группы атомов.

Проверим приемлемость формул (8)-(10) на нескольких примерах. В качестве модельного кристалла возьмем медь, у которого  $\epsilon_s = 3,5$  эВ;  $a_0 = 3,615 \cdot 10^{-10}$  м;  $K = 13,76 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>.

Для  $j=1$  число атомов  $N_1 = 12$  и  $M_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ .

Для такого случая из выражения (9) легко определяется параметр  $r_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0 = 2,56$  Å. Не трудно

определить и остальные параметры:  $D = -\frac{\epsilon_s}{6} = -0,58$  эВ;  $\alpha = 3 * \sqrt{\frac{Ka_0}{ce}} = 1,41$  Å<sup>-1</sup>.

При  $j=2$ , следующими атомами, близкими к начальному атому будут те, которые находятся в ближайших узлах решетки. Таких атомов всего

6. В этом случае  $N_1 = 12$ ,  $N_2 = 18$ ,  $M_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ , а  $M_2 = 1$ . Поэтому суммы, указанные выше, поменяют свои значения:

$$S_1 = 12 \exp(-\alpha a_0 \sqrt{2}) + 6 \exp(-2\alpha a_0);$$

$$S_2 = 12 \exp(-\frac{\sqrt{2}}{2} \alpha a_0) + 6 \exp(-\alpha a_0);$$

$$S_3 = 6\sqrt{2} \exp(-\alpha a_0 \sqrt{2}) + 6 \exp(-2\alpha a_0);$$

$$S_4 = 6\sqrt{2} \exp(-\alpha a_0 \frac{\sqrt{2}}{2}) + 6 \exp(-\alpha a_0);$$

$$S_5 = 6 \exp(-\alpha a_0 \sqrt{2}) + 6 \exp(-2\alpha a_0);$$

$$S_6 = 6 \exp(-\alpha a_0 \frac{\sqrt{2}}{2}) + 6 \exp(-\alpha a_0).$$

В этом случае система уравнений (8)-(10) значительно усложняется и определение параметров

становится достаточной сложной задачей. Намного проще численное решение этих уравнений, но параметр  $\alpha$  находится в показателе экспоненты всех сумм, поэтому для вычисления сумм предлагается использовать значение  $\alpha$ , найденное для предыдущей группы атомов:  $\alpha = 1,41$  Å<sup>-1</sup>. Численные решения уравнений (8)-(10) дают следующие значения параметров потенциала Морзе:  $\alpha = 1,38$  Å<sup>-1</sup>;  $D = -0,48$  эВ;  $r_0 = 2,7$  Å.

В таблице 3 приведены значения  $D$ ,  $\alpha$  и  $r_0$  в зависимости от числа взаимодействующих атомов в решетке, полученные путем численного решения системы уравнений (8)-(10). Видно, что при  $N$  больше некоторого порогового значения  $N_c = 200$ , изменения параметров потенциала Морзе достигают насыщения:

$$\alpha = 1,36$$
 Å<sup>-1</sup>;  $D = -0,33$  эВ;  $r_0 = 3,0$  Å.

Таблица 3. Значения параметров потенциала Морзе для кристалла меди

Число атомов, окружающих начальный атом	$D$ , эВ	$\alpha$ , Å <sup>-1</sup>	$r_0$ , Å
12	-0,583334	1,413710	2,557102
18	-0,484013	1,382941	2,695131
42	-0,377081	1,345805	2,915139
54	-0,357994	1,341109	2,961812
78	-0,342618	1,342312	2,995502
86	-0,340395	1,343572	2,998924
134	-0,334168	1,351182	3,002101
140	-0,333805	1,351930	3,001777
176	-0,332672	1,355338	2,998889
200	-0,332276	1,356971	2,997091
224	-0,332061	1,358138	2,995610
248	-0,331939	1,358970	2,994453
320	-0,331729	1,360749	2,991821

**Заключение.** Последовательное применение теории парного взаимодействия атомов в металлах позволило получить простую систему уравнений для определения параметров потенциала Морзе без каких-либо допущений. Показано, что аналитические решения полученной системы уравнений возможны, но для определенного числа атомов – атомов первой координационной сферы. При увеличении числа рассматриваемых атомов уравнения для нахождения параметров потенциала Морзе становятся настолько громоздкими, что предпочтительнее использовать численные методы. Расчеты показывают, что изменения параметров достигают насыщения, когда

число атомов, окружающих начальный атом, превышает 200. Однако использование разных численных методов обеспечивает разную точность вычисления параметров потенциала Морзе, что в последствии влияет достаточно сильно на погрешность определения энергии миграции точечных дефектов в металлах. Поэтому поиск методов аналитического решения полученной системы уравнений для нахождения параметров потенциала Морзе при любом числе атомов, по крайней мере, атомов первых 10 координационных сфер, остается актуальной проблемой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Искаков Б.М., Сулейменова Ж.К., Шамбулов И.Б. // ФММ. 2007. Т.103. № 6. С.588-593.
2. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергия точечных дефектов в металлах. М., Энергоатомиздат, 1983. 80 с.
3. Fumi F.G. // Phil. Mag. 1955. V.46. P.1007.
4. Bartlett J.M., Dienes G.J. // Phys. Rev. 1953. V.89. P.848.
5. Huntington H.B., Seitz F. // Phys. Rev. 1942. V.61. P.315.
6. Huntington H.B. // Phys. Rev.-1942. V.61. P. 325.
7. Lomer W.M. // Progr. Met. Phys. 1959. V.8. P. 255.
8. Johnson K.A., Brown E. // Phys.Rev. 1962. V.127. P. 446.
9. Shottky G., Seeger A., Schmid G. // Phys.Sol.Stat. 1964. V.4. P.419.
10. Shottky G., Seeger A., Schmid G. // Phys.Sol.Stat. 1964. V.4. P.439.
11. Damask A.C., Dienes G.J., Weizer V.G. // Phys. Rev. 1959. V.113. P.781.
12. Neumann G., Totte V., Hirschwald W. // Physica status solidi B. V.54. P.519-531.
13. Подчиненов И.Е. Расчет характеристик точечных дефектов ГЦК кристаллов в машинных моделях: Автoref.дис....канд. физ.-мат.наук. Свердловск, Ин-т физики металлов УНЦ АН СССР, 1976. 13 с.
14. Schober H.R. // J.Physics F. 1977. V.7. P.1127-1138.
15. Johnson R.A., Wilson W.D. Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects. 1972. P.301-315.
16. Kornblit L. // Phys. Rev. B. 1979. V.20. P. 601-606.
17. Kornblit L., Pelleg J., Rabinovitch A. // Phys.Rev.B. 1977. V.16. P.1164-1167.
18. Girifaljo L.A., Weizer V.G. Application of Morse potential function to cubic metals. // Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 687-690.
19. Плещин Ю.М., Подчиненов И.Е. // ФММ. 1973. Т. 36. №.2. С. 260-264.

## Резюме

Мыс бойынша Морзе потенциалы параметрлерін анықтау нәтижелері көлтірілген. Бастанкы атомды коршайтын атомдар саны 200-ден асқанда параметр езгерістерінің қанықратындығы корсетілген.

## Summary

The results of Morse potential parameters definition for copper are presented. It is shown that the change of the parameters is finished when the number of atoms around the initial atom is more than 200.

г.Алматы

Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева

Поступила 27.01.09