

## Методика визначення рівноважної відстані двохчасткового міжатомного потенціалу на основі аналізу енергії кристалічної решітки речовини

О.О. Гайша\*

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова,  
пр. Героїв Сталінграду, 9, 54025 Миколаїв, Україна

(Одержано 15.01.2013, опубліковано online 17.10.2013)

У роботі запропонована методика розрахунку рівноважної відстані між двома атомами, що взаємодіють, яка є одним з трьох параметрів потенціалу Морзе. Отримано залежність енергії решітки (атома у ній) від значення цього параметру та визначено екстремум функції. Енергія атома розраховується як сума потенціальних енергій взаємодії атома з його сусідами (враховується більше 15 координаційних сфер, похибка обчислення енергії менше 0,01 %). Розрахунок виконано для 12 хімічних елементів.

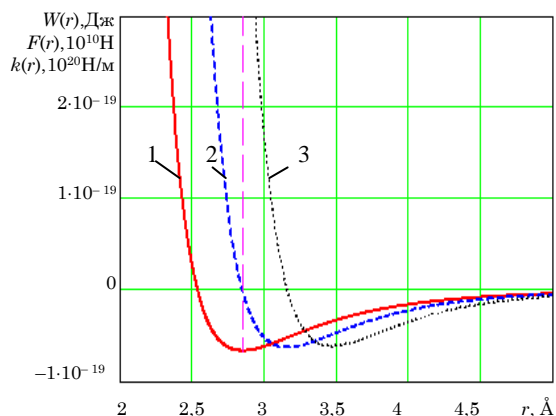
**Ключові слова:** Міжатомний потенціал, Потенціал Морзе, Рівноважна відстань, Кристалічна решітка.

PACS number: 61.50.Ah

### 1. ВСТУП

Як зазначається, наприклад, в [1-3], різні механічні та теплові характеристики речовини шляхом відповідних розрахунків можуть бути із задовільним ступенем точності отримані лише на основі знання міжмолекулярного потенціалу. Під потенціалом далі будемо мати на увазі залежність потенціальної енергії  $W(\vec{r}_i)$  зв'язку певної сукупності атомів, взаємне положення яких описується радіус-векторами  $\vec{r}_i$ .

Найпростіший варіант – завдання парного потенціалу міжатомної взаємодії, загальний вид якого має вид, приведений на рис. 1. Там же показані перша та друга похідні від енергії взаємодії, взяті по відстані  $r$  між двома атомами, тобто сила взаємодії  $F(r)$  між ними, як функція відстані  $r$  між їх центрами, а також коефіцієнт жорсткості  $k(r)$  міжатомного зв'язку.



**Рис. 1** – Загальний вид залежності міжатомного потенціалу  $W(r)$  – 1, сили міжатомної взаємодії  $F(r)$  – 2, та коефіцієнту пружності міжатомного зв'язку  $k(r)$  – 3, положення рівноваги – пунктиром.

### 2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

На графіку потенціалу є виділена точка – положення стійкої рівноваги, у якому спостерігається мінімум енергії системи, а сила взаємодії, відповідно, рівна нулю. Розміщення цієї точки визначається параметром  $a$ , який присутній у будь-якому потенціалі, найчастіше – входить у формулу у явному виді. Відповідно, ця величина грає центральну роль у будь-якій конкретній залежності  $W(r)$ .

Наприклад, значення рівноважної відстані  $a$  для потенціалу Морзе, розраховані в [4, с. 252] на основі відомої структури кристалічної решітки, її постійної  $a_0$ , експериментально визначених стисливості  $K$  та енергії сублимації  $U_0$ , для деяких металів наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1** – Параметр  $a$  потенціалу Морзе за даними [4]

Метал	Структура решітки	Рівноважна відстань $a$ , Å	Постійна решітки $a_0$ , Å	Частка $a$ від постійної решітки $a_0$	Молярна маса, кг/моль
Al	ГЦК	3,253	4,050	0,803	0,027
Cu	ГЦК	2,866	3,619	0,792	0,064
Ni	ГЦК	2,780	3,526	0,788	0,059
Ar	ГЦК	3,115	5,678	0,549	0,040
Pb	ГЦК	3,733	4,957	0,753	0,207
Fe	ОЦК	2,845	2,876	0,989	0,056
Na	ОЦК	5,336	4,287	1,245	0,023
K	ОЦК	6,369	5,329	1,195	0,039
Ca	ОЦК	4,569	4,409	1,036	0,040
Cr	ОЦК	2,754	2,886	0,954	0,052
Mo	ОЦК	2,976	3,150	0,945	0,096
Va	ОЦК	5,373	5,066	1,061	0,137

Вид потенціалу Морзе:

$$W(r) = D(2e^{-\alpha(r-a)} - e^{-2\alpha(r-a)}), \quad (1)$$

де  $r$  – відстань між центрами двох атомів, що взаємодіють;

\* physics2005@mail.ru

$D$  – енергія їх дисоціації (розриву зв'язку парної молекули даної речовини);

$\alpha$  – коефіцієнт;

$a$  – рівноважна відстань між центрами двох атомів.

Зважаючи на принципову присутність рівноважної відстані  $a$  у будь-якому парному потенціалі, можна сформулювати задачу знаходження цього параметру на основі певних фундаментальних властивостей речовини.

### 3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Пропонується виконувати визначення параметру  $a$  на основі аналізу енергії кристалічної решітки речовини. Енергія одного атому  $W_{am}$  у кристалічній решітці, зважаючи на достатню швидкодію ЕОМ, може бути знайдена прямим перебором атомів, що лежать до даного ближче, ніж радіус обрізання, тобто без використання методу сум Евальда:

$$W_{am} = \frac{1}{2} \sum_{r_i < r_0} W(r_i), \quad (2)$$

де  $r_0$  – радіус обрізання, отже сума береться по всім атомам, що лежать до даного ближче, ніж  $r_0$ . За допомогою множника 1/2 враховано, що потенціальна енергія належить парі атомів.

Дану енергію (2) можна розглядати, як функцію параметра  $a$ : як показують розрахунки, для різних  $a$  значення енергії атома буде різним,  $W_{am} = W_{am}(a)$ . Відповідно, якщо існує таке значення  $a$ , при якому енергія досягає мінімуму, то це значення для рівноважної відстані є актуальним, і його можна визначити за звичайними правилами знаходження екстремуму:

$$\frac{\partial W_{am}}{\partial a} = 0 \rightarrow a|_{\min} - ? \quad (3)$$

$$\frac{\partial W_{am}}{\partial a} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial a} \sum_{r_i < r_0} W(r_i) = D\alpha \sum_{r_i < r_0} (e^{-\alpha(r_i-a)} - e^{-2\alpha(r_i-a)});$$

$$\sum_{r_i < r_0} (e^{-\alpha(r_i-a)} - e^{-2\alpha(r_i-a)}) = 0 \quad (4)$$

Шукане значення рівноважної відстані визначалося шляхом вирішення чисельним методом нелінійного алгебраїчного рівняння (4), в якому сума береться по всім атомам, що лежать до даного ближче, ніж радіус обрізання.

Для розрахунку енергії  $W_{am}$  брався радіус обрізання, рівний  $r_0 = 3a_0$  ( $a_0$  – постійна решітки), при якому враховується біля 15 координаційних сфер (як для ГЦК, так і для ОЦК решітки). Графік зміни енергії, що вноситься окремими координаційними сферами наведений на рис. 2 (ГЦК-решітка) та рис. 3 (ОЦК-решітка). Енергія останніх сфер, що ураховуються, приблизно у  $10^4$  разів менше, ніж енергія перших, тому такий радіус обрізання є цілком задовільним.

Як видно з рис. 2 та рис. 3, зі збільшенням відстані від даного атома зустрічаються координаційні сфери, у яких кількість атомів може бути значно більшою (72 або 48, і т.д.), ніж у перших кількох, од-

нак, зважаючи на експоненціальний спад енергії  $W(r)$ , віддалені сфери не можуть вносити помітного вкладу у загальну енергію.

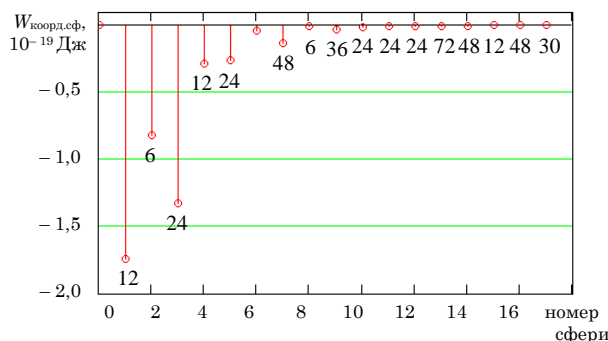


Рис. 2 – Порівняння енергій окремих координаційних сфер у ГЦК решітці (на прикладі алюмінію); біля енергії кожної сфери підписана кількість атомів у даній сфері

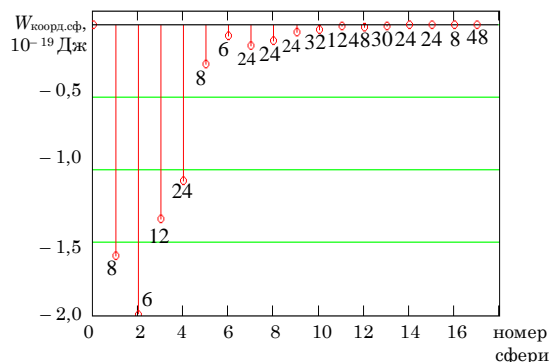


Рис. 3 – Порівняння енергій окремих координаційних сфер у ОЦК решітці (на прикладі заліза); біля енергії кожної сфери підписана кількість атомів у даній сфері

За результатами розрахунків, відповідно до (1)-(3), отримали наступні значення рівноважної відстані, зведені в таблицю 2.

Таблиця 2 – Порівняння величин рівноважної відстані  $a$  у потенціалі Морзе за даними [4] та за розрахунками даної роботи

Метал	Структура решітки	Рівноважна відстань за даними [4], Å	Рівноважна відстань з аналізу енергії $a$ , Å	Різниця, %
Al	ГЦК	3,253	3,112	4,3
Cu	ГЦК	2,866	2,754	3,9
Ni	ГЦК	2,780	2,673	3,8
Ag	ГЦК	3,115	3,796	- 21,9
Pb	ГЦК	3,733	3,657	2,0
Fe	ОЦК	2,845	2,740	3,7
Na	ОЦК	5,336	4,704	11,8
K	ОЦК	6,369	5,672	10,9
Ca	ОЦК	4,569	4,316	5,5
Cr	ОЦК	2,754	2,687	2,4
Mo	ОЦК	2,976	2,912	2,2
Va	ОЦК	5,373	5,027	6,4

Як видно з таблиці, запропонований метод дає дещо менше значення для рівноважної відстані, хоча і різниця є незначною, так як складає лише декі-

лька відсотків. Значне розходження (22 %) наявне лише для аргону, причому розраховане значення, на відміну від усіх інших елементів, є більшим, ніж за даними [4].

Графіки, що наочно показують хід функції  $W_{am}(a)$  для різних металів, зведені на рисунках 4-6.

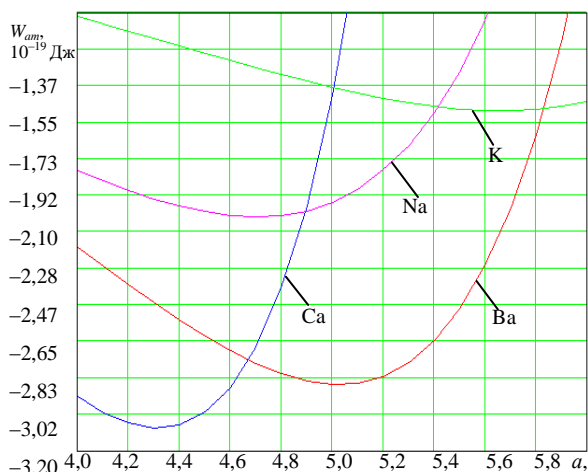


Рис. 4 – Залежності енергії атома у кристалічній решітці від рівноважної відстані  $a$  потенціалу Морзе для барію, кальцію, калію, натрію

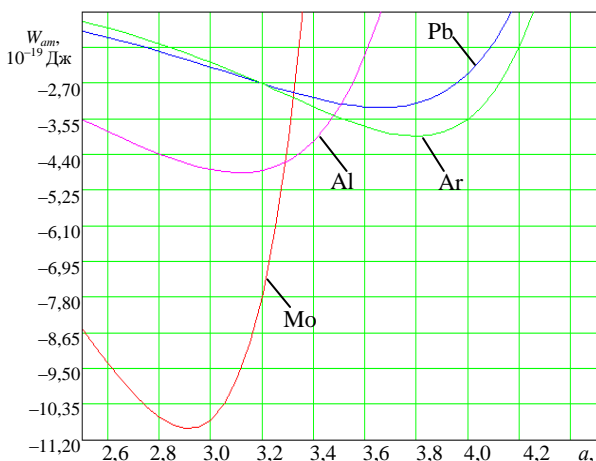


Рис. 5 – Залежності енергії атома у кристалічній решітці від рівноважної відстані  $a$  потенціалу Морзе для молібдену, свинцю, аргону, алюмінію

Представляє інтерес наявність загальної залежності рівноважної відстані  $a$  від коефіцієнту  $\alpha$  потенціалу Морзе для різних видів атомів. На рис. 7 нанесено точки, що відповідають усім розглянутим хімічним елементам, окрім аргону (який вважаємо випадковою похибкою). На рисунку показано варіант інтерполяції даного розподілу шляхом лінійної регресії, за допомогою квадратичного сплайну. Відповідні залежності, отримані методом найменших квадратів, мають вид:

$$\alpha = 6,605 - 2,668 \cdot 10^{-10} a \quad (5)$$

$$\alpha = 8,12 - 6,089 \cdot 10^{-10} a + 1,663 \cdot 10^{-20} a^2. \quad (6)$$

Окрім лінійної та квадратичної залежності перевірено кубічну, степеневу та експоненціальну залежності. Коефіцієнт кореляції за Пірсоном для них

має гірше або таке ж саме значення, як і для квадратичної залежності (0,977), тому (6) може вважатися задовільною. Кореляція для лінійної регресії (5) складає 0,966.

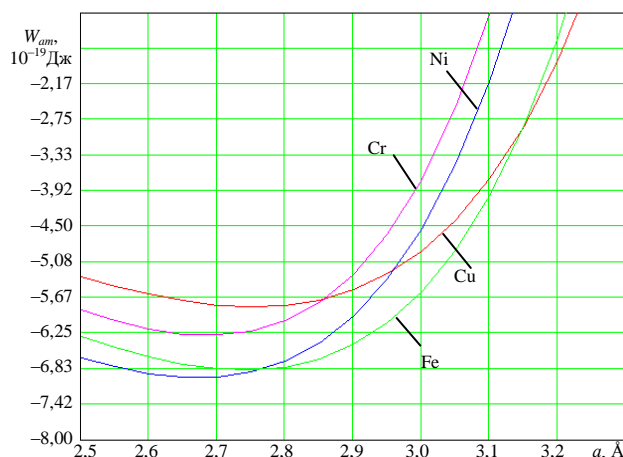


Рис. 6 – Залежності енергії атома у кристалічній решітці від рівноважної відстані  $a$  потенціалу Морзе для міді, нікелю, заліза, хрому

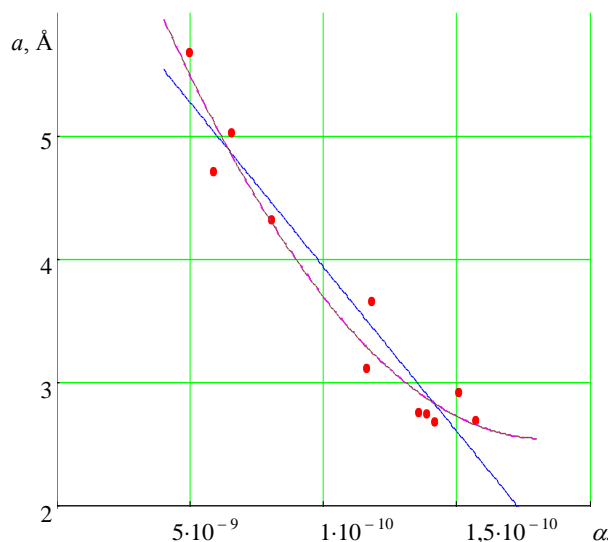


Рис. 7 – Співвідношення рівноважної відстані  $a$  потенціалу Морзе та його коефіцієнту  $\alpha$  для 11 різних типів атомів. Спроба лінійної та квадратичної регресії

#### 4. ВИСНОВОК

Як висновок, можна сказати, що описана у статті методика визначення параметру  $a$  потенціалу Морзе, який має фізичний зміст рівноважної відстані між двома атомами даної речовини, що взаємодіють, дає результати, які добре узгоджуються з результатами інших авторів, і, в той же час, потребує менше вхідних даних для розрахунку, ніж, наприклад, спосіб, описаний в [4].

Дана методика може бути застосована і для визначення аналогічного параметру рівноважної відстані для будь-якого іншого потенціалу  $W(r)$ , зокрема, Леннарда-Джонса, Мі, і т.п.

## Методика определения равновесного расстояния двухчастичного межатомного потенциала на основе анализа энергии кристаллической решетки вещества

А.А. Гайша

*Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,  
пр. Героев Сталинграда, 9, 54025 Николаев, Украина*

В работе предложена методика расчета равновесного расстояния между двумя взаимодействующими атомами, которое является одним из трех параметров потенциала Морзе. Получена зависимость энергии решетки (атома в ней) от значения этого параметра и определен экстремум функции. Энергия атома рассчитывается как сумма потенциальных энергий взаимодействия атома с его соседями (учитывается более 15 координационных сфер, погрешность вычисления энергии менее 0,01 %). Расчет выполнен для 12 химических элементов.

**Ключевые слова:** Межатомный потенциал, Потенциал Морзе, Равновесное расстояние, Кристаллическая решетка.

## Calculation Technique of the Equilibrium Distance in Two-Particle Interatomic Potential Based on the Analysis of Solid Body Lattice Energy

A.A. Gaisha

*National University of Shipbuilding named after admiral Makarov, 9,  
Geroev Stalingrada Av., 54025 Mykolaiv, Ukraine*

Calculation technique of the equilibrium distance between two interacting atoms, which is one of three parameters of the Morse potential, is proposed in the work. Dependence of the lattice energy (energy of one atom in it) on the parameter value is obtained, and the function extreme is determined. Energy of an atom is calculated as a sum of potential energies of atom interaction with its neighbors (more than 15 coordination spheres are taken into account, the energy calculation error is less than 0,01%). Calculation is carried out for 12 chemical elements.

**Keywords:** Interatomic potential, Morse potential, Equilibrium distance, Crystal lattice.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.А. Мочалов, А.А. Гайша, К.Д. Евфимко, *Ж. нано-электрон. физ.* 1 №1, 70 (2009) (A.A. Mochalov, A.A. Gaisha, K.D. Evfimko, *J. Nano- Electron. Phys.* 1 No1, 62 (2009)).
2. О.О. Гайша, *Ж. нано- электрон. физ.* 4 №2, 02016 (2012) (A.A. Gaisha, *J. Nano- Electron. Phys.* 4 No 2, 02016 (2012)).
3. О.О. Гайша, *Ж. нано- электрон. физ.* 4 №2, 02035 (2012) (A.A. Gaisha, *J. Nano- Electron. Phys.* 4 No 2, 02035 (2012)).
4. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий* (Москва: Наука: 1982).