



金属Nb的Finnis–Sinclair势开发及势函数形式对材料性能的影响

高静怡 孙嘉兴 王逊 周刚 王肇 刘艳侠 徐东生

Development of Finnis–Sinclair potential of metal Nb and the influence of potential function form on the properties of material

Gao Jing-Yi Sun Jia-Xing Wang Xun Zhou Gang Wang Hao Liu Yan-Xia Xu Dong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 113401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202168

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202168>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

原子间相互作用势对中Al浓度 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金沉淀序列的影响

Effects of interatomic potential on precipitation sequences of medium Al concentration in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloys

物理学报. 2018, 67(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181366>

坐标空间中构造的Breit夸克势与介子和夸克偶素的质量劈裂

Construction of Breit quark potential in coordinate space and mass splits of meson and quarkonium

物理学报. 2018, 67(9): 091201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172155>

Nb掺杂–TiAl金属间化合物的电子结构与力学性能

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped –TiAl intermetallic compound

物理学报. 2017, 66(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196101>

基于机器学习构建的环三亚甲基三硝胺晶体势

Energetic potential of hexogen constructed by machine learning

物理学报. 2020, 69(23): 238702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200690>

BeC分子基态和低激发态光谱性质和解析势能函数

Spectroscopic properties and analytical potential energy function of ground and low-lying excited states of BeC molecule

物理学报. 2019, 68(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181695>

双磁铁多稳态悬臂梁磁力及势能函数分析

Analysis of magnetic force and potential energy function of multi-stable cantilever beam with two magnets

物理学报. 2020, 69(14): 140502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191981>

金属 Nb 的 Finnis-Sinclair 势开发及势函数形式对材料性能的影响*

高静怡¹⁾ 孙嘉兴¹⁾ 王逊²⁾ 周刚³⁾ 王曠³⁾ 刘艳侠^{1)†} 徐东生³⁾

1) (辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

2) (沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

3) (中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

(2020 年 12 月 21 日收到; 2021 年 1 月 27 日收到修改稿)

对于计算材料科学的研究者来说, 经常由于找不到合适的原子间势而工作受阻. 本文将在 Finnis-Sinclair 势的框架下, 通过开发金属 Nb 的 Finnis-Sinclair 势而给出较详细的原子间势拟合、检验、修正的过程. 首先建立原子间势与材料宏观性能之间的关系, 然后通过再现金属 Nb 的结合能、体模量、表面能、空位形成能及平衡点阵常数的实验数据的方法拟合金属 Nb 的 Finnis-Sinclair 势. 利用所构建的原子间势计算金属 Nb 的弹性常数、剪切模量及柯西压力来检验势函数. 讨论势函数曲线形状对间隙形成能的影响, 进而根据间隙能的计算数据修正已构建的原子间势. 讨论截断距离的处理方法. 本文的结果一方面为构建原子间势函数库提供资料, 为构建与 Nb 相关的合金原子间势奠定基础; 另一方面, 为开发和改善原子间势质量提供方法和依据.

关键词: 原子间势构建方法, 金属 Nb, Finnis-Sinclair 势, 原子间势函数形式

PACS: 34.20.Cf, 81.05.Bx, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.70.20202168

1 引言

原子尺度模拟是微观层次研究材料性能行之有效的的手段和途径, 但是计算机模拟结果的可靠性直接来源于原子间势的质量^[1], 而且模拟的计算量强烈依赖于原子间势的复杂度. 因此开发形式简单、质量可靠的原子间势及建立易于操作的原子间势构建方法极为重要. 目前, 原子间势的开发大多通过有限的势函数参数来再现材料的部分性质而获得^[2-4], 因此, 根据部分性能获得的原子间势不可能描述材料的全部性能. 由于研究目的不同, 有时即使是同一金属^[5-10] 或合金^[11,12] 也需要开发不同的原子间势.

Nb 基合金及含 Nb 合金在航空航天、医学、核工业等领域有着重要的应用^[13-15]. 为了从原子尺度研究 Nb 及其合金的性能, 首先需要构建其原子间势. 在金属及合金中应用广泛的原子间势模型主要是 1983—1984 年间由 Daw 和 Baskes^[16,17] 提出的 Embedded-atom method (EAM) 势模型, 以及 1984 年由 Finnis 和 Sinclair^[2] 提出的 Finnis-Sinclair (FS) 势. 二者数学表达式都由两项组成, 第一项都为排斥势, 解释相同, 都是原子芯之间的静电势; 第二项都为吸引势. 二者的主要区别在于第二项, 体现在两个方面: 一是来源不同, EAM 势来源于密度泛函理论, FS 势来源于紧束缚理论的二阶矩近似; 二是对第二项即电荷密度函数和嵌入能函数的解释不同, EAM 势中, 把金属中的每个

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0701304) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ldlyx@163.com

原子看成是镶嵌在其他原子在该位置形成的电子气中的一个杂质,并假设嵌入能是局域电子密度及其高阶导数的函数,且电子密度由原子的电荷密度叠加而成;而FS势中,每个原子内聚能的大小与原子间最近邻的键合数的平方成正比,在紧束缚理论中,金属中电子能带的带能是其中占据态单电子能之和,而且带能由态密度的二阶矩来表征,因此密度函数是态密度的二阶矩.虽然这两种原子间势的来源和解释不同,但由于二者的数学形式相近,为此,人们习惯上将FS势归入为EAM模型.本文为了叙述上的方便,仍然称作FS势.到目前为止,在金属及合金中广泛使用的原子间势形式依然是EAM势及FS势,以及对这两种势的各种修正势^[18-20].

1984年Finnis和Sinclair^[2]开发了7种bcc结构金属Nb, V, Ta, Cr, Mo, W及Fe的FS势,首次考虑了原子之间的多体效应,克服了对势的缺点.但该势的缺点是在近距离下原子之间的排斥力不足,特别是V和Nb,在短距离内甚至表现出有吸引力,导致分子动力学模拟时出现原子落在在一起的异常行为^[21].为此,Ackland^[21]和Rebonato^[22]分别对该问题进行了修正,对于小于第一近邻的对势曲线进行了硬化.另一方面,该势的原子间相互作用距离考虑到第二近邻,相互作用距离比较短.本文在该势的基础上,首先,扩展相互作用距离到第三近邻,并修正近距离相互作用偏软的现象;其次,建立原子间势与材料宏观性质之间的关系,讨论函数形式及截断距离对宏观性能的影响,并根据材料的宏观性质修正原子间势函数形式.

构建原子间势是一项复杂的工程,本文将从模型的选择,截断距离处理,势函数拟合,势函数检验及应用,以及根据检验和应用结果修正势函数几方面详细介绍势函数的开发过程,并就截断距离和势函数形式对原子间势的质量及材料性能影响方面进行了讨论,期望为开发和改善原子间势质量提供参考.

2 模型

本文在FS势框架下^[2]开发金属Nb的原子间势,将原子间相互作用扩展到第三近邻.对于理想单质金属,所有原子都是等价的,因此体系的总可以表示为单原子能量之和,单个原子的相互作用

能表示为:

$$u_{\text{tot}} = u_{\text{N}} + u_{\text{P}}, \quad (1)$$

其中, u_{P} 表示原子对之间的相互作用能, u_{N} 表示多体相互作用对总能贡献.它们可用(2)式和(3)式表示:

$$u_{\text{P}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq 0} V(r_i), \quad (2)$$

$$u_{\text{N}} = -Af(\rho), \quad (3)$$

其中, A 为势参数,是大于零的常数.根据紧束缚理论,取 $f(\rho) = \sqrt{\rho}$, ρ 为参考原子 i 处的局域电子密度,表示如下:

$$\rho = \sum_{i \neq 0} \phi(r_i), \quad (4)$$

其中, $\phi(r_i)$ 为重叠积分的平方和^[2]或为原子电荷密度^[17].

原始模型中的 $\phi(r_i)$ 为抛物线型函数,当将截断距离扩展到第三近邻时,使用原函数形式给出了不合理的原子间相互作用,为此本文修正该函数为四次幂形式:

$$\begin{cases} \phi(r) = (r-d)^4, & r \leq d, \\ \phi(r) = 0, & r > d. \end{cases} \quad (5)$$

原始模型中的对势函数 $V(r)$ 为四次多项式,本文修正为六次多项式:

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^4(c_0 + c_1r + c_2r^2), & r \leq c, \\ 0, & r > c. \end{cases} \quad (6)$$

函数形式的选择和 c 与 d 的取值在后面详细讨论. c 与 d 是截断参数,选取在第三近邻与第四近邻之间, c 和 d 的值分为:

$$\begin{aligned} c &= \sqrt{2}a + 0.8 \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right), \\ d &= \sqrt{2}a + 0.5 \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right), \end{aligned} \quad (7)$$

其中, a 为 Nb 的晶格常数.

3 截断处理方法

为了减少分子动力学模拟计算原子受力所用时间,通常不采用相互作用减少到零的自然截断的方式,而是在一个方便的力程上将原子间相互作用截断.有研究表明,如果预先不做截断处理,计算

一个分子动力学步的 99% 的时间都将用于计算使粒子运动所需的力。

如果势能不是光滑截断, 那么在截断点上的力就会出现 δ 函数形式的奇异性, 因此, 必须考虑势能的截断对系统特性的影响. 首先需要保证势能及其一阶、二阶导数在截断点连续. 势能对距离的一阶导数对力有影响, 势能对距离的二阶导数对材料的弹性常数、体模量、剪切模量等有影响. 这些函数是否连续、力程的大小对材料的结构稳定性、力学稳定性、相变等都有影响。

可以采取多种方法对势函数进行截断, 如: 1) 简单地将函数平移; 2) 将函数在适当位置截断, 再增加截尾函数; 3) 在适当位置添加一个截尾函数; 4) 将截断函数直接包含到势函数表达式中。

其中方法 1) 比较粗糙, 且不能保证势函数的一、二阶导数连续, 只适合做静态的与能量相关的计算. 方法 2) 和方法 3) 需要增加参数的数量, 以保证在函数连接点的各阶导数连续, 且要慎重考虑连接点的选取. 方法 4) 是目前使用比较多的方法, 优点是势函数同时进行参数拟合. 目前常用的主要有两种形式, 一是 Finnis 和 Sinclair 使用的阶跃函数的形式

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x \leq 0, \end{cases} \quad (8)$$

即在选取的势函数上直接乘以 $H(x)$; 另一种是 Mishin^[23] 使用的截断方式,

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{x^4}{1+x^4}, & x < 0, \\ 0, & x \geq 0, \end{cases} \quad (9)$$

也是在势函数上直接乘以 $\psi(x)$ 。

4 原子间势与晶体性质

不论是拟合原子间势还是检验原子间势, 均需建立原子间势与拟合晶体性质参数及检验晶体性质参数之间的关系. 本文建立了内聚能、平衡点阵常数、体模量、表面能、空位形成能、间隙能及切变模量之间的关系。

对于体心立方晶体, 设晶格常数为 a , 平衡态下的原子体积, $\Omega_c = a^3/2$. 本文构建的原子间势的相互作用在原子的第三和第四近邻之间截断. bcc 晶体第一近邻有 8 个原子, 距离为 $\sqrt{3}a/2$; 第

二近邻有 6 个原子, 距离为 a ; 第三近邻有 12 个原子, 距离为 $\sqrt{2}a$ 。

采用 (10) 式的符号来标记不同近邻下的对相互作用及电子密度,

$$V_1 = V\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right), V_2 = V(a), V_3 = V(\sqrt{2}a), \\ \phi_1 = \phi\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \phi_2 = \phi(a), \phi_3 = \phi(\sqrt{2}a). \quad (10)$$

4.1 压力和体模量

力和能量存在导数关系 $P = -\frac{du_{\text{tot}}}{d\Omega}$, 对于 bcc 结构, 原子体积由 $\Omega = \frac{1}{2}r^3$ (r 为 bcc 结构的棱长). 由 (1) 式推得压力的表达式:

$$P = P_N + P_P,$$

其中, P_N 和 P_P 分别表示为 N 体相互作用和两体相互作用部分的力. 由

$$P_P = -\frac{du_P}{d\Omega} = -\frac{d}{d\Omega} \left(\frac{1}{2} \sum_i V(r_i) \right) \\ = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{d}{dr_i} V(r_i) \frac{dr_i}{dr} \frac{dr}{d\Omega} = -\frac{1}{3r^2} \sum_i V'(r_i) \frac{dr_i}{dr}, \\ P_N = -\frac{du_N}{d\Omega} = -\frac{df(\rho)}{d\Omega} = -\frac{df(\rho)}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} \frac{dr}{d\Omega} \\ = -\frac{2}{3r^2} f'(\rho) \frac{d}{dr} \sum_i \phi(r_i),$$

得

$$P_N = -\frac{2}{3r^2} f'(\rho) \sum_i \frac{d}{dr_i} \phi(r_i) \frac{dr_i}{dr} \\ = -\frac{2}{3r^2} f'(\rho) \sum_i \phi'(r_i) \frac{dr_i}{dr}.$$

当 $r = a$ 时, 可得到平衡状态下的压力:

$$P_P = -\frac{2}{3a^2} \left[2\sqrt{3}V'_1 + 3V'_2 + 6\sqrt{2}V'_3 \right], \\ P_N = \frac{2A}{3a^2} \left[4\sqrt{3}\phi'_1 + 6\phi'_2 + 12\sqrt{2}\phi'_3 \right] \frac{1}{2\sqrt{\rho}}. \quad (11)$$

根据公式 $B = -\Omega_0 \frac{dP}{d\Omega}$, 对于 bcc 结构金属, $\Omega_0 = \frac{1}{2}a^3$, 可得

$$B = B_N + B_P, \quad (12)$$

由

$$B_p = -\Omega \frac{dP_p}{d\Omega}$$

$$= \frac{1}{9r^2} \left(\sum_i r V''(r_i) \left(\frac{dr_i}{dr} \right)^2 - 2 \sum_i V'(r_i) \frac{dr_i}{dr} \right)$$

$$B_N = -\Omega \frac{dP_N}{d\Omega},$$

得

$$B_N = \frac{2}{9r^2} \left(\sum_i r \phi''(r_i) \left(\frac{dr_i}{dr} \right)^2 - 2 \sum_i \phi'(r_i) \frac{dr_i}{dr} \right)$$

$$\times f'(\rho) + \frac{2r}{9r^2} \left(\sum_i \phi'(r_i) \frac{dr_i}{dr} \right)^2 f''(\rho).$$

当 $r = a$ 时, 可得到平衡状态下的体模量:

$$B_p = \frac{2}{9a^2} (3aV_1'' + 3aV_2'' + 12aV_3'')$$

$$- \frac{2}{9a^2} (4\sqrt{3}V_1' + 6V_2' + 12\sqrt{2}V_3'),$$

$$B_N = -\frac{4A}{9a^2} (3a\phi_1'' + 3a\phi_2'' + 12a\phi_3'')$$

$$+ \frac{4A}{9a^2} (4\sqrt{3}\phi_1' + 6\phi_2' + 12\sqrt{2}\phi_3') f'(\rho)$$

$$- \frac{2A}{9a} (4\sqrt{3}\phi_1' + 6\phi_2' + 12\sqrt{2}\phi_3')^2 f''(\rho). \quad (13)$$

4.2 表面能

表面能 E_{surf} 的计算公式为:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E^s - E^t}{S}, \quad (14)$$

其中, E^s 为具有表面时体系的总能量, E^t 为不包含表面时体系的总能量, S 为计算体系表面的面积. 考虑 (100) 面截断距离内原子能量的变化, (100) 面的表面能为:

$$E_{\gamma 100} = \frac{1}{a^2} (\Delta u_N + \Delta u_P), \quad (15)$$

其中,

$$u_N = -A(\sqrt{4\phi_1 + 5\phi_2 + 8\phi_3} + \sqrt{8\phi_1 + 5\phi_2 + 8\phi_3})$$

$$- 2\sqrt{8\phi_1 + 6\phi_2 + 12\phi_3},$$

$$\Delta u_P = -(2V_1 + V_2 + 4V_3).$$

4.3 未弛豫空位形成能

单空位形成能为:

$$E_v^f = E_{n-1} - \left(\frac{n-1}{n} \right) E_n, \quad (16)$$

其中, E_{n-1} 为具有 n 个原子的晶体在其内部产生一个空位时体系的总能量, E_n 为具有 n 个原子的理想晶体体系的总能量. 考虑空位周围截断距离内原子能量的变化, 即为单空位形成能.

$$E_v^f = -A(8\sqrt{7\phi_1 + 6\phi_2 + 12\phi_3}$$

$$+ 6\sqrt{8\phi_1 + 5\phi_2 + 12\phi_3}$$

$$+ 12\sqrt{8\phi_1 + 6\phi_2 + 11\phi_3}$$

$$- 26\sqrt{8\phi_1 + 6\phi_2 + 12\phi_3})$$

$$- (4V_1 + 3V_2 + 6V_3). \quad (17)$$

4.4 内聚能

在 FS 势下, 每个原子的内聚能为:

$$E_C = A\sqrt{8\phi_1 + 6\phi_2 + 12\phi_3} - 4V_1 - 3V_2 - 6V_3. \quad (18)$$

4.5 平衡条件

平衡状态下, 晶体内各原子受力为零, 总能量最低, 即 u_{tot} 关于 r 的一阶导数为 0. 因此, 当 $r = a$ 时的平衡条件为:

$$\left. \frac{du_{\text{tot}}}{dr} \right|_{r=a} = \frac{du_P}{dr} + \frac{du_N}{dr} = 0, \quad (19)$$

其中,

$$\frac{du_P}{dr} = 2\sqrt{3}V'(r_1) + 3V'(r_2) + 6\sqrt{2}V'(r_3),$$

$$\frac{du_N}{dr} = -\frac{A}{2\sqrt{\rho}} (4\sqrt{3}\phi'(r_1) + 6\phi'(r_2) + 12\sqrt{2}\phi'(r_3)). \quad (20)$$

4.6 自间隙形成能

自间隙形成能的计算公式为:

$$E_{\text{SIA}} = E_{n+1} - \left(\frac{n+1}{n} \right) E_n, \quad (21)$$

其中, E_n 表示具有 n 个粒子的理想晶体的总能量, E_{n+1} 表示存在一个间隙原子时体系的总能量. 本文考虑图 1 所示的 6 种间隙构型.

本文采用计算缺陷范围内的原子间相互作用能量变化的方法计算每种间隙的形成能. 八面体、四面体及挤列子 3 种间隙构型中, 在截断距离内的每个原子除了距离 $\sqrt{3}a/2$ 的原子有 8 个, 距离为 a 的原子有 6 个, 距离为 $\sqrt{2}a$ 的原子有 12 个外, 还

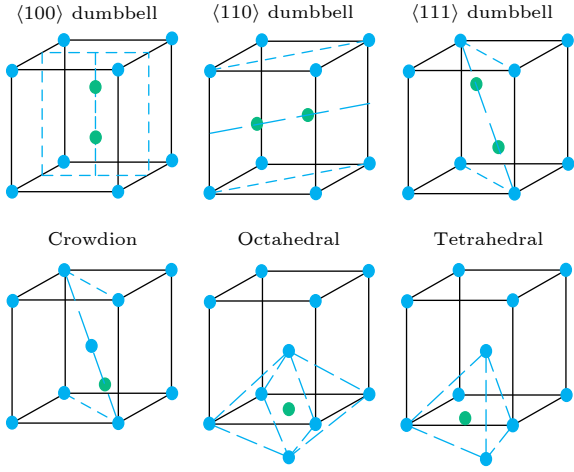


图 1 bcc 结构 6 种间隙构型

Fig. 1. Six interstitial configurations of bcc structure.

增加了一个间隙原子的相互作用, 截断距离内的这些原子与间隙原子的距离及等价原子数见表 1. 哑铃构型中, 截断距离内的原子分布要复杂一些, 可通过 Materials Studio 软件建立相应的构型, 再分

表 1 截断距离内的各间隙原子的距离及等价原子数

Table 1. Distance and equivalent atomic number of each atom within the cutoff distance from the interstitial atom.

间隙构型		距离及等价原子数					
挤列子	距离	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{\sqrt{11}}{4}a$	$\frac{\sqrt{19}}{4}a$	$\frac{\sqrt{27}}{4}a$	$\frac{\sqrt{35}}{4}a$	$\frac{\sqrt{43}}{4}a$
	原子数	2	6	6	8	12	6
八面体	距离	$\frac{1}{2}a$	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	$\frac{\sqrt{5}}{2}a$	$\frac{\sqrt{6}}{2}a$	$\frac{3}{2}a$	
	原子数	2	4	8	8	10	
四面体	距离	$\frac{\sqrt{5}}{4}a$	$\frac{\sqrt{13}}{4}a$	$\frac{\sqrt{21}}{4}a$	$\frac{\sqrt{29}}{4}a$	$\frac{\sqrt{37}}{4}a$	
	原子数	4	4	8	12	4	

析近邻原子分布情况.

根据间隙原子的近邻分布可计算间隙原子的形成能.

八面体间隙形成能为:

$$E_0 =$$

$$\begin{aligned}
 & -A \left[4\sqrt{\phi\left(\frac{\sqrt{2}a}{2}\right) + 8\phi\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6\phi(a) + 12\phi(\sqrt{2}a)} + 2\sqrt{\phi\left(\frac{a}{2}\right) + 8\phi\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6\phi(a) + 12\phi(\sqrt{2}a)} \right. \\
 & + 8\sqrt{\phi\left(\frac{\sqrt{5}a}{2}\right) + 8\phi\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6\phi(a) + 12\phi(\sqrt{2}a)} + 8\sqrt{\phi\left(\frac{\sqrt{6}a}{2}\right) + 8\phi\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6\phi(a) + 12\phi(\sqrt{2}a)} \\
 & + 10\sqrt{\phi\left(\frac{3a}{2}\right) + 8\phi\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6\phi(a) + 12\phi(\sqrt{2}a)} - 32\sqrt{8\phi\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6\phi(a) + 12\phi(\sqrt{2}a)} \left. \right] \\
 & + \frac{1}{2} \left[4\sqrt{V\left(\frac{\sqrt{2}a}{2}\right) + 8V\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6V(a) + 12V(\sqrt{2}a)} + 2\sqrt{V\left(\frac{a}{2}\right) + 8V\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6V(a) + 12V(\sqrt{2}a)} \right. \\
 & + 8\sqrt{V\left(\frac{\sqrt{5}a}{2}\right) + 8V\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6V(a) + 12V(\sqrt{2}a)} + 8\sqrt{V\left(\frac{\sqrt{6}a}{2}\right) + 8V\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6V(a) + 12V(\sqrt{2}a)} \\
 & + 10\sqrt{V\left(\frac{3a}{2}\right) + 8V\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6V(a) + 12V(\sqrt{2}a)} - 32\sqrt{8V\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 6V(a) + 12V(\sqrt{2}a)} \left. \right], \tag{22}
 \end{aligned}$$

其余构型的间隙形成能可采用同样方法计算.

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}, \tag{23}$$

4.7 立方晶体的切变模量 C_{44} 和 C'

我们知道, 应变能密度为

其中, $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{ij}$.

按照 Voigt 记法, 可得应变能密度为

$$\begin{aligned}
 W = & \frac{1}{2}C_{11}(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2) \\
 & + C_{12}(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \varepsilon_{11}\varepsilon_{33} + \varepsilon_{22}\varepsilon_{33}) \\
 & + 2C_{44}(\varepsilon_{23}^2 + \varepsilon_{13}^2 + \varepsilon_{12}^2). \quad (24)
 \end{aligned}$$

立方晶体有两个切变模量 C_{44} 和 C' ($\equiv (C_{11} - C_{12})/2$).

对于 C' , 考虑立方晶体的平面应变, X 方向伸长时应变为 ε_{11} , Y 方向缩短时应变为 ε_{22} , Z 方向不变时应变为 0. 保持体积不变, 则 $\varepsilon_{11} = -\varepsilon_{22}$. 对于 C_{44} , 相当于在 $[011]$ 方向的拉伸, 只有应变为

ε_{12} , 将应变分量代入 (24) 式, 得到两种应变下的应变能密度分别为

$$W' = (C_{11} - C_{12})\varepsilon_{11}^2, \quad W_{44} = 2C_{44}\varepsilon_{12}^2.$$

可得

$$C' = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{11}^2} \right), \quad C_{44} = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{12}^2} \right). \quad (25)$$

应变能密度 W 为单位体积的内能, 则

$$W = \frac{u_{\text{tot}}}{\Omega} = \frac{u_P}{\Omega} + \frac{u_N}{\Omega}. \quad (26)$$

经推导 (见附录 A) 得

$$\begin{aligned}
 C_{44} = & \frac{2}{9a^2} (3aV_1'' + 4\sqrt{3}V_1' + 9V_2') + \frac{1}{a^2} (2aV_3'' + 3\sqrt{2}V_3') - \frac{4A}{9a^2} (3a\phi_1'' + 4\sqrt{3}\phi_1' + 9\phi_2') f'(\rho) \\
 & - \frac{2A}{a^2} (2a\phi_3'' + 3\sqrt{2}\phi_3') f'(\rho), \quad (27)
 \end{aligned}$$

$$C' = \frac{1}{a^2} (aV_2'' - V_2') + \frac{1}{2a^2} (2aV_3'' - \sqrt{2}V_3') - A \left(\frac{2}{a^2} (a\phi_2'' - \phi_2') + \frac{1}{a^2} (2a\phi_3'' - \sqrt{2}\phi_3') \right) f'(\rho), \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
 C_{11} = & -\frac{8A}{9a} (2\sqrt{3}\phi_1' + 3\phi_2' + 6\sqrt{2}\phi_3')^2 f''(\rho) - \frac{4A}{9a^2} (3a\phi_1'' + 9a\phi_2'' + 18a\phi_3'' - 2\sqrt{3}\phi_1' - 9\phi_2' \\
 & - 9\sqrt{2}\phi_3') f'(\rho) + \frac{2}{9a^2} (3aV_1'' + 9aV_2'' + 18aV_3'' - 2\sqrt{3}V_1' - 9V_2' - 9\sqrt{2}V_3'), \quad (29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{12} = & -\frac{8A}{9a} (2\sqrt{3}\phi_1' + 3\phi_2' + 6\sqrt{2}\phi_3')^2 f''(\rho) - \frac{2A}{9a^2} (6a\phi_1'' + 18a\phi_3'' - 4\sqrt{3}\phi_1' - 9\sqrt{2}\phi_3') f'(\rho) \\
 & + \frac{1}{9a^2} (6aV_1'' + 18aV_3'' - 4\sqrt{3}V_1' - 9\sqrt{2}V_3'). \quad (30)
 \end{aligned}$$

根据 (31) 式给出的体模量、切变模量, 柯西压与弹性常数之间的关系, 可在这些量之间相互计算,

$$\begin{aligned}
 B = & \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \\
 P_C = & \frac{1}{2}(C_{12} - C_{44}). \quad (31)
 \end{aligned}$$

5 原子间势拟合

势函数表达式 (3) 式和 (6) 式中的 c_0, c_1, c_2 , A 是势函数参数, 本文通过拟合同金属 Nb 的内聚能、平衡点阵常数、体模量、表面能及空位形成能的实验数据获得, 实验数据^[2]见表 2 中第 1 行数据.

根据第 4 节中建立的晶体性能与势函数的关系, 然后采用均方差最小方法, 调整势函数参数的大小, 使得势函数能再现这些晶体性能, 拟合得到的原子间势参数见表 3 中第 1 行数据, 使用所得的原子间势计算的晶体性能列于表 2 中第 2 行.

从表 3 可以看出, 拟合的均方差非常小, 因此, 利用所建原子间势计算的晶格常数、内聚能、未弛豫空位形成能、体模量的结果与实验值完全相同, 只有表面能有微小差别.

表 2 拟合用金属 Nb 的实验数据及计算结果
Table 2. Experimental and calculation data of metal Nb for fitting interatomic potential.

数值	$a/\text{\AA}$	E_c/eV	$B/(10^{11} \text{ Pa})$	$E_{\gamma_{100}}/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	E_v^f/eV
实验值	3.3008	7.57	1.710	2046	2.64
本文计算值	3.3008	7.57	1.710	2050	2.64

表 3 金属 Nb 的 FS 势参数及拟合均方差
Table 3. FS potential parameters of metal Nb and fitting mean square error.

	均方差 $/10^{-8}$	c_0	c_1	c_2	A/eV
无修正项	6.63447	0.262198	-0.138974	0.0184461	0.636219
带修正项	6.63447	0.262198	-0.138974	0.0184461	0.636219

6 势函数的检验与应用

6.1 弹性常数

根据第 3 节建立的势函数与晶体性能的关系, 利用所得势函数计算了金属 Nb 的 3 个独立的弹性常数及柯西压力. 结果见表 4 中第 2 行数据. 从表 4 中数据可以看出, 除了 C_{44} 偏差较大外, 其余结果均较接近实验值.

6.2 间隙形成能

根据第 3 节建立的势函数与晶体性能的关系, 利用所得势函数计算了 Nb 的不同间隙构型的间隙形成能, 结果见表 5. 其中, FS(87) 一系列数据是文献 [22] 作者使用修正的 FS 势计算的弛豫的间隙形成能. 为了便于与本文的数据进行比较, 本文使用文献 [22] 的势函数计算了各种间隙构型的未弛豫间隙形成能, 列于表 4 中“FS(87) 未弛豫”一系列.

从表 5 可以看出, 各种方法计算的间隙形成能中, 或者 $\langle 110 \rangle$ 哑铃构型的间隙能最低, 或者是 $\langle 111 \rangle$ 哑铃构型的最低, 本文的计算结果也是 $\langle 110 \rangle$ 哑铃构型最低. 但是本文的计算结果普遍偏大, 分析其原因, 一方面我们的计算结果均未进行弛豫, 另一方面, 说明我们所建的势函数在近距离处排斥力过大, 曲线偏硬.

表 4 金属 Nb 的弹性常数 (单位为 10^{11} Pa)
Table 4. Elastic constants of metal Nb (in 10^{11} Pa).

	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C'	P_c
实验值 ^[2]	0.281	2.466	1.332	0.546	0.5255
本文结果	0.567	2.343	1.393	0.475	0.4134

7 势函数的修正

为了使所建立的势函数能更好地描述间隙形成能, 我们对势函数在近距离的行为进行修正, 尝试加入修正项进行软化处理, 即将对势函数表达式 (6) 式在第一近邻之内减去一项,

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^4 (c_0 + c_1 r + c_2 r^2) - g(r), & r \leq c, \\ 0, & r > c. \end{cases} \quad (32)$$

其中修正项形式如下, 且仅在第一近邻内有效,

$$\begin{cases} g(r) = 1.5(r_{1e} - r)^3, & r \leq r_{1e}, \\ g(r) = 0, & r > r_{1e}. \end{cases} \quad (33)$$

按照前述方法重新拟合势参数并进行检验. 发现加入修正项后拟合得到的势参数几乎没有变化, 利用修正后的势函数计算的各种构型的间隙形成能均减小, 但与文献数据仍有一定的偏差, 为此继续对势函数进行修正.

将间隙形成能的计算值^[24] 作为目标值, 调整修正项的幂次, 当取修正项形式为 (34) 式时, 计算结果接近目标值.

$$g(r) = \frac{2}{5}(r_{1e} - r)^8 - \frac{2}{5}(r_{1e} - r)^7 - \frac{17}{5}(r_{1e} - r)^6 + 3(r_{1e} - r)^5 + \frac{42}{5}(r_{1e} - r)^4 - 6(r_{1e} - r)^3. \quad (34)$$

修正前后的对势曲线、有效对势曲线及电子密度曲线如图 2 所示, 为了便于比较, 同时绘出了文献 [2], 及按文献 [2] 函数形式将截断距离扩展到第三近邻的函数曲线.

表 5 金属 Nb 的间隙形成能
Table 5. Interstitial formation energy of metal Nb.

		FS ^[21]	FS(87) ^[22]	FS(87)未弛豫	DFT ^[24]	DFT ^[25]	本文无修正项	本文有修正项
Cutoff	c	4.2	4.2	4.2			5.31261	5.31261
	d	3.915354	3.915354	3.915354			5.0709	5.0709
	$\langle 111 \rangle$ crow	4.857	4.10	9.037	5.254	5.255	15.487	6.977
	$\langle 111 \rangle$ dum	4.795	—	6.610	5.253	5.203	10.749	7.775
	$\langle 110 \rangle$ dum	4.482	3.99	5.930	5.597	5.684	7.148	4.425
	$\langle 100 \rangle$ dum	4.821	4.13	8.385	5.949	6.005	13.844	7.616
	Tetrahedral	—	4.26	6.893	5.758	5.733	10.659	6.371
	Octahedral	—	4.23	6.850	6.060	6.009	11.069	6.659

由图 2(b) 和图 2(c) 可以看出, 原始势函数曲线 (文献 [2]) 在近距离处表现出吸引行为, 文献 [21] 通过在小于第一近邻范围叠加一项 $B(b_0 - r_{ij})^3 \exp(-\alpha r_{ij})$ 函数来增加排斥力, 修正了这种偏软现象, 其中 B, b_0, α 为势参数; 文献 [22] 通过对比分析由原子间势计算的力和实验数据之间的差别, 在小于第一近邻范围叠加了一项 $K(r_{1e} - r_{ij})^n$ 函数, 修正了原函数在近距离偏软的现象, 其中 K 和 n 为势参数.

我们知道, 从能量对距离的导数可以获得力,

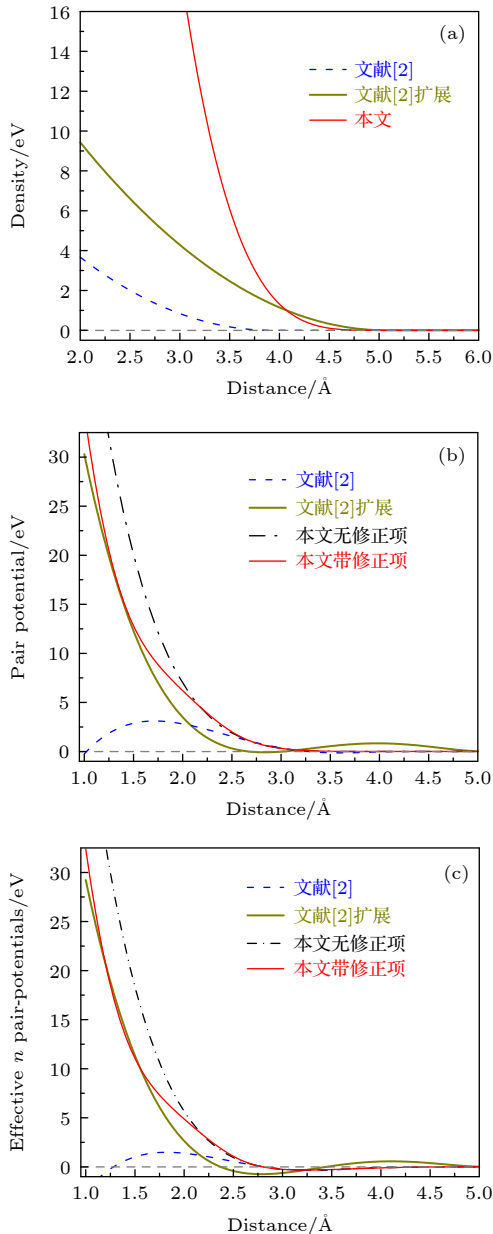


图 2 势函数曲线 (a) 电子密度曲线; (b) 对势曲线; (c) 有效对势曲线

Fig. 2. Potential function curve: (a) Electron density curve; (b) potential curve; (c) effective pair potential curve.

从曲线形状来看, 能量曲线的斜率越大, 排斥力越大. 从数学上考虑, 对于函数 $(x_0 - x)^n$ 来说, $x < x_0$ 时, 随着 n 的增加, 曲线的斜率将越来越大, 因此, 通过几项幂函数的迭加形成的多项式可以获得比较满意的曲线形式. 由于近距离处的原子之间相互作用对间隙能的影响较大, 因此本文将间隙形成能作为目标值, 通过调整多项式的幂次及系数, 最终得到 (34) 式的修正项, 使用获得的加修正项的 Nb 势函数计算的间隙形成能接近理论计算结果.

8 讨论

8.1 函数形式对势函数性能的影响

从势函数与晶体性能的关系表达式可以看出, 势函数值及势函数的一阶、二阶导数值对材料性能的各个物理量的影响. 如: 从 (11) 式、(20) 式可以看出对势函数、电子密度函数在第一、二、三近邻处的斜率对压力 P 、平衡条件有影响; 从 (13) 式、(27) 式—(30) 式可以看出对势函数、电子密度函数、以及多体相互作用项 $f(\rho)$ 在第一、二、三近邻处的斜率、曲率对体模量 B 及弹性常数有影响; 从 (15) 式—(18) 式及 (21) 式可以看出对势函数、电子密度函数, 以及多体相互作用项 $f(\rho)$ 在第一、二、三近邻处的值对与能量相关的物理量, 如表面能、空位能等有影响. 比较拟合所得势函数计算的各项物理量与实验值或理论值来修正势函数曲线. 如本文中根据间隙能的结果调整对势曲线在近距离的行为, 进而达到修正势函数的目的.

本文也尝试以修改势函数曲线形式来考察拟合结果的变化. 原始文献 [2] 电子密度函数及对势函数形式为

$$\begin{cases} \phi(r) = (r - d)^2, & r \leq d, \\ \phi(r) = 0, & r > d, \end{cases} \quad (35)$$

$$\begin{cases} V(r) = (r - c)^2 (c_0 + c_1 r + c_2 r^2), & r \leq c, \\ V(r) = 0, & r > c. \end{cases} \quad (36)$$

为方便讨论, 几种函数形式的截断距离均选取如下形式:

$$c = \sqrt{2}a + 0.8 \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right),$$

$$d = \sqrt{2}a + 0.5 \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right).$$

使用不同形式的电子密度函数及对势函数形式利用表 2 中的实验数据拟合获得的势函数参数见表 6.

由表 6 可以看出, 前 3 组数据的拟合参数不同, 是因为函数形式不同. 后 3 组的势参数完全相同, 是由于本文在拟合势参数时使用的拟合数据 a , B , $E_{\gamma_{100}}$ 及 E_v^f 都是平衡态下的数据, 这些数据只与平衡态下曲线在第一、二、三近邻处的值、斜率及曲率有关, 而后三组势函数只对小于第一近邻部分的曲线进行修正, 这种修正并没有改变曲线在第一、二、三近邻处的值、斜率及曲率, 因此拟合获得的势函数参数没有改变. 也就是说, 当使用平衡态下的数据作为拟合数据时, 调整势函数曲线只要不改变曲线在各个近邻处的值、斜率及曲率, 拟合的势参数就不变.

使用获得的各个势函数计算表 1 中的晶格常数、表面能、空位能及体模量在均方差范围内与实验数据一致. 除拟合数据之外的各物理量的计算结果见表 7.

从表 7 可以看出, 第 1 列数据与表 4 的弹性常数及表 5 的间隙形成的计算值相差悬殊, 特别是 C' 出现了负值的情况, 表明原始的势函数形式不适

合于扩展到第三近邻. 第 2 列数据修改了原始的对势函数, 将四次多项式修改为六次多项式, 保持电子密度为原始函数形式, 结果有所改善, 但与实验值相比仍然相差很大. 第 3 列为本文提出的函数形式, 将电子密度修改为四次幂的形式, 将对势修改为六次多项式的形式, 弹性常数的结果有了明显的改善, 但是间隙形成能的结果仍然远高于实验值. 第 4 列和第 5 列数据为分别使用 (33) 式和 (34) 式对本文的对势函数进行了修正, 也就是对小于第一近邻部分的对势曲线进行了软化, 结果表明对弹性常数几乎没有影响, 原因与前述对势参数的影响相同, 本文这种对对势函数在近距离处的软化处理并没有改变对势曲线在第一、二、三近邻处的值、斜率及曲率, 而平衡态下的弹性常数只受平衡态下原子间势函数在各个近邻的值、斜率及曲率的影响, 因此这种修正对弹性常数的计算结果没有影响. 第 4 列数据的间隙形成能与前 3 列数据相比明显降低, 而第五列数据为根据间隙能的实验结果对本文的对势函数进行的进一步修正的结果, 可以看出间隙形成能稍高于实验数据, 这是可以理解的, 因为本文计算的间隙能是未弛豫的. 表明本文的这种软化修正影响间隙能的结果. 这是由于间隙原子与

表 6 不同函数形式的势参数
Table 6. Potential parameters of different functional forms.

函数形式	(35), (36)式	(35), (6)式	(5), (6)式	(5), (32), (33)式	(5), (32), (34)式
c_0	-20.2072	-14.0543	0.262198	0.262198	0.262198
c_1	15.4683	11.0332	-0.138974	-0.138974	-0.138974
c_2	-2.81702	-2.04351	0.0184461	0.0184461	0.0184461
A	1.28710	0.636966	0.636219	0.636219	0.636219

表 7 不同函数形式的各物理量计算结果
Table 7. Calculation results of each physical quantity in different function forms.

函数形式	(35), (36)式	(35), (6)式	(5), (6)式	(5), (32), (33)式	(5), (32), (34)式
C_{11}	8.19854	2.05366	2.34302	2.34302	2.34302
C_{12}	-2.88593	1.53817	1.39349	1.39349	1.39349
C'	5.54235	0.257745	0.474767	0.474767	0.474767
C_{44}	-3.20776	1.21374	0.56664	0.56664	0.56664
P_c	0.160915	0.162217	0.413424	0.413424	0.413424
Octahedral	-75.9256	14.5432	11.0693	7.9909	6.65925
Tetrahedral	-80.0616	13.9223	10.6593	7.53737	6.37076
$\langle 111 \rangle$ crow	-89.9140	20.9320	15.4871	11.0992	6.97688
$\langle 100 \rangle$ dum	-947.486	15.2250	13.8439	9.57021	7.61644
$\langle 110 \rangle$ dum	-954.052	5.00180	7.14750	4.56348	4.42502
$\langle 111 \rangle$ dum	72.3004	17.9239	10.7490	8.12406	7.77466

近邻原子的距离往往小于 bcc 结构的第一近邻, 而近距离排斥力大, 表明晶体比较硬, 这时向晶体中放入一个间隙原子将需要大的能量; 当排斥力减小时, 表明晶体变软, 这时向晶体中放入一个间隙原子所需要的能量将减小, 因此间隙能降低.

8.2 截断距离对势函数性能的影响

为了考察截断距离对势函数性能的影响, 本文使用修正后的势函数形式即 (5) 式, (32) 式和 (34) 式, 计算不同截断距离下各物理量的变化. 先保持电子密度函数的截断距离 $d = \sqrt{2}a + 0.5 \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right)$ 不变, 选择不同的对势截断距离, 分别拟合势函数, 再利用所得的势函数计算材料的各种物理量, 对势函数的截断距离形式为:

$$c = \sqrt{2}a + x \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right), \quad (37)$$

当 x 分别取 0.55, 0.7, 0.80 时, 各种物理量的计算结果如表 8 所示.

表 8 不同对势截断距离下的各物理量计算结果
Table 8. Calculation results of each physical quantity under different pair potential cutoff distance.

截断距离	$x = 0.55$	$x = 0.70$	$x = 0.80$
均方差	1.9669×10^{-7}	1.3307×10^{-7}	6.6345×10^{-8}
B	1.06741	1.06742	1.06742
γ_{100}	0.128159	0.12808	0.12808
E_v^f	2.63998	2.63999	2.63999
E_C	7.57	7.57	7.57
C_{11}	2.33551	2.34081	2.34302
C_{12}	1.39724	1.3946	1.39349
C'	0.469137	0.473105	0.474767
C_{44}	0.570392	0.567749	0.56664
P_c	0.413424	0.413424	0.413424
Octahedral	6.93421	6.76073	6.65925
Tetrahedral	6.62507	6.46365	6.37076
$\langle 111 \rangle$ crow	7.45171	7.15594	6.97688
$\langle 100 \rangle$ dum	8.30897	7.90098	7.61644
$\langle 110 \rangle$ dum	4.80878	4.59369	4.42502
$\langle 111 \rangle$ dum	8.06717	7.89704	7.77466

表 8 中前 4 行数据为拟合数据, 在均方差范围内与实验结果一致. 第 5—9 行为与力学性质相关的数据, 几种截断距离下, 结果差别不明显. 后 6 行数据为间隙能的计算结果, 可以看出, 间隙形

成能变化不明显, 但 $x = 0.8$ 时的均方差最小.

随后, 本文先保持对势函数的截断距离 $c = \sqrt{2}a + 0.80 \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right)$ 不变, 选择不同的电子密度函数的截断距离, 分别拟合势函数, 再利用所得的势函数计算材料的各种性能, 电子密度函数的截断距离形式为

$$d = \sqrt{2}a + y \left(\frac{\sqrt{11}}{2}a - \sqrt{2}a \right). \quad (38)$$

当 y 分别取 0.45, 0.50, 0.60 时, 各种物理量的计算结果如表 9 所示.

表 9 不同电子密度截断距离下的各物理量计算结果
Table 9. Calculation results of each physical quantity under different electron density cutoff distance.

截断距离	$y = 0.45$	$y = 0.50$	$y = 0.60$
均方差	1.57065×10^{-7}	6.6345×10^{-8}	1.08929×10^{-10}
B	1.06742	1.06742	1.06742
γ_{100}	0.128111	0.12808	0.127726
E_v^f	2.63999	2.63999	2.64000
E_C	7.57	7.57	7.57
C_{11}	2.35341	2.34302	2.32299
C_{12}	1.38830	1.39349	1.40351
c'	0.482555	0.474767	0.45974
C_{44}	0.533568	0.56664	0.627336
P_c	0.427366	0.413424	0.388087
Octahedral	6.42699	6.65925	7.07134
Tetrahedral	6.14925	6.37076	6.76314
$\langle 111 \rangle$ crow	6.63230	6.97688	7.59196
$\langle 100 \rangle$ dum	7.50874	7.61644	7.80542
$\langle 110 \rangle$ dum	4.53049	4.42502	4.23158
111 dum	7.28896	7.77466	9.07468

从表 9 可以看出, 前 4 行数据为拟合数据, 在均方差范围内与实验结果一致, 其余弹性常数及间隙形成能的结果均变化不大, 在本文的情况下, 电子密度的截断距离对势函数的性能影响不大. 本文的截断方式没有改变曲线在各个近邻处的值、斜率及曲率, 并且本文没有计算晶体被压缩和拉伸等情况, 由于在各个近邻原子范围内没有出现原子数的变化, 因此截断方式对计算结果几乎没有影响. 但是如果采取其他方式对函数进行截断, 如 (9) 式的形式, 则不同的截断距离对曲线的斜率和曲率有影响, 进而对各物理量的结果将会产生影响. 另外, 如果计算拉伸等体积或形状有变化的情况, 如果截

断距离使相同近邻原子内的原子数发生变化时,对计算结果也将产生影响,为此进行这类计算时,截断距离的选取需要慎重.

9 结 论

本文从文献 [2] 的 FS 势出发,将原子间的相互作用扩展到第三近邻,构造了过渡金属 Nb 的原子间势,并较详细地叙述了开发原子间势的方法.研究了势函数曲线形式对晶体性质的影响,同时研究了函数形式、截断距离的选择对材料性质的描述及势函数质量的影响.得到如下结论.

1) 原始的 FS 势函数形式不适合原子间相互作用扩展到第三近邻.经过分析及尝试发现,修正电子密度函数为四次幂的形式,对势函数形式为六次多项式的形式时,原子间势能较好地描述原子间的相互作用.

2) 以间隙形成能的结果作为目标值修正了对势函数在近距离的行为,修正后的势函数给出了接近 DFT 计算结果的间隙形成能.

3) 当使用平衡态下的物理量作为拟合数据时,调整势函数曲线形式,只要不改变函数曲线在各个近邻处的函数值、函数斜率及曲率,对拟合的势参数没有影响,对于弹性常数的结果也没有影响,改变近距离处曲线的形状影响间隙能的大小.

4) 在本文的截断方式下,改变截断距离对势参数和晶体性能的计算结果均没有太大影响.

附录A 立方晶体剪切模量与原子间势的关系

晶体中任意一点 (x_i, y_i, z_i) 距原点的距离为 $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$.

对于 C_{44} , 晶体中任意一点 (x_i, y_i, z_i) 的弹性位移为 $\delta x_i = \varepsilon_{12} y_i, \delta y_i = \varepsilon_{12} x_i, \delta z_i = 0$, 由于应变分量是小量,故:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial \varepsilon_{12}} &= y_i, \quad \frac{\partial y_i}{\partial \varepsilon_{12}} = x_i, \quad \frac{\partial z_i}{\partial \varepsilon_{12}} = 0, \quad \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{12}} = \frac{\partial r_i}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \varepsilon_{12}} + \frac{\partial r_i}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial \varepsilon_{12}} = \frac{2x_i y_i}{r_i}, \\ \frac{\partial^2 r_i}{\partial \varepsilon_{12}^2} &= \frac{2y_i}{r_i} \frac{\partial x_i}{\partial \varepsilon_{12}} + \frac{2x_i}{r_i} \frac{\partial y_i}{\partial \varepsilon_{12}} + 2x_i y_i \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{12}} \left(\frac{1}{r_i} \right) = \frac{2(x_i^2 + y_i^2)}{r_i} - \frac{4x_i^2 y_i^2}{r_i^3}, \\ \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{12}} \left(\sum_i V(r_i) \right) &= \sum_i \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{12}} = \sum_i V'(r_i) \frac{2x_i y_i}{r_i}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_{12}^2} \left(\sum_i V(r_i) \right) &= \sum_i V''(r_i) \left(\frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{12}} \right)^2 + \sum_i V'(r_i) \frac{\partial^2 r_i}{\partial \varepsilon_{12}^2} = \sum_i (r V''(r_i) - V'(r_i)) \frac{4x_i^2 y_i^2}{r_i^3} + \sum_i 2V'(r_i) \frac{(x_i^2 + y_i^2)}{r_i}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{12}} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{12}} \left(\sum_i \phi(r_i) \right) = \sum_i \frac{\partial \phi(r_i)}{\partial r_i} \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{12}} = \sum_i \phi'(r_i) \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{12}}, \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_{12}^2} &= \sum_i \frac{\partial \phi'(r_i)}{\partial r_i} \left(\frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{12}} \right)^2 + \sum_i \phi'(r_i) \frac{\partial^2 r_i}{\partial \varepsilon_{12}^2} = \sum_i (r_i \phi''(r_i) - \phi'(r_i)) \frac{4x_i^2 y_i^2}{r_i^3} + \sum_i \phi'(r_i) \frac{2(x_i^2 + y_i^2)}{r_i}, \\ \frac{\partial f(\rho)}{\partial \varepsilon_{12}} &= \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{12}} = f'(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{12}}, \quad \frac{\partial^2 f(\rho)}{\partial \varepsilon_{12}^2} = f''(\rho) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{12}} \right)^2 + f'(\rho) \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_{12}^2}. \end{aligned}$$

对于 C' , 晶体中任意一点 $((x_i, y_i, z_i))$ 的弹性位移为 $\delta x_i = \varepsilon_{11} x_i, \delta y_i = -\varepsilon_{11} y_i, \delta z_i = 0$, 由于应变分量是小量,故

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial \varepsilon_{11}} &= x_i, \quad \frac{\partial y_i}{\partial \varepsilon_{11}} = -y_i, \quad \frac{\partial z_i}{\partial \varepsilon_{11}} = 0, \quad \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} = \frac{\partial r_i}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \varepsilon_{11}} + \frac{\partial r_i}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial \varepsilon_{11}} = \frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i}, \\ \frac{\partial^2 r_i}{\partial \varepsilon_{11}^2} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i} \right) = \frac{2(x_i^2 - y_i^2)}{r_i} - \frac{(x_i^2 - y_i^2)^2}{r_i^3}, \quad \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\sum_i V(r_i) \right) = \sum_i \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} = \sum_i V'(r_i) \frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_{11}^2} \left(\sum_i V(r_i) \right) &= \sum_i V''(r_i) \left(\frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} \right)^2 + \sum_i V'(r_i) \frac{\partial^2 r_i}{\partial \varepsilon_{11}^2} = \sum_i (r V''(r_i) - V'(r_i)) \frac{(x_i^2 - y_i^2)^2}{r_i^3} + \sum_i 2V'(r_i) \frac{(x_i^2 - y_i^2)}{r_i}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\sum_i \phi(r_i) \right) = \sum_i \phi'(r_i) \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} = \sum_i \phi'(r_i) \frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_{11}^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_{11}^2} \left(\sum_i \phi(r_i) \right) = \sum_i \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\phi'(r_i) \frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} \right) = \sum_i \frac{\partial \phi'(r_i)}{\partial r_i} \left(\frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} \right)^2 + \sum_i \phi'(r_i) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\frac{\partial r_i}{\partial \varepsilon_{11}} \right) \\ &= \sum_i (r_i \phi''(r_i) - \phi'(r_i)) \frac{(x_i^2 - y_i^2)^2}{r_i^3} + \sum_i \phi'(r_i) \frac{2(x_i^2 - y_i^2)}{r_i}, \\ \frac{\partial f(\rho)}{\partial \varepsilon_{11}} &= \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}} = f'(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}}, \\ \frac{\partial^2 f(\rho)}{\partial \varepsilon_{11}^2} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(f'(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}} \right) = \frac{\partial f'(\rho)}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}} \right) + f'(\rho) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{11}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}} \right) = f''(\rho) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_{11}} \right)^2 + f'(\rho) \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_{11}^2} \\ &= f''(\rho) \left(\sum_i \phi'(r_i) \frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i} \right)^2 + f'(\rho) \left(\sum_i (r_i \phi''(r_i) - \phi'(r_i)) \frac{(x_i^2 - y_i^2)^2}{r_i^3} + \sum_i \phi'(r_i) \frac{2(x_i^2 - y_i^2)}{r_i} \right).\end{aligned}$$

对于 bcc 结构金属 Nb, 设晶格常数为 a , $\Omega_e = a^3/2$, 考虑前三层原子, 第一层有 8 个原子, 坐标为 $(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2})$, 距原点距离为 $\sqrt{3}a/2$; 第二层有 6 个原子, 坐标为 $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$, $(0, 0, \pm a)$, 距原点距离为 a ; 第三层有 12 个原子, 坐标为 $(\pm a, \pm a, 0)$, $(\pm a, 0, \pm a)$, $(0, \pm a, \pm a)$, 距原点距离为 $\sqrt{2}a$.

先计算 C_{44} , 根据 (25) 式、(26) 式及 (1) 式—(4) 式可得

$$\begin{aligned}C_{44} &= \frac{1}{4\Omega_e} \left(\frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{12}^2} + \frac{\partial^2 u_N}{\partial \varepsilon_{12}^2} \right) = C_{44P} + C_{44N}, \\ \frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{12}^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_{12}^2} \left(\sum_i V(r_i) \right) = \frac{1}{2} \sum_i (r_i V''(r_i) - V'(r_i)) \frac{4x_i^2 y_i^2}{r_i^3} + \sum_i V'(r_i) \frac{(x_i^2 + y_i^2)}{r_i}, \\ C_{44P} &= \frac{1}{4\Omega_e} \frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{12}^2} = \frac{2}{9a^2} (3aV_1'' + 4\sqrt{3}V_1' + 9V_2') + \frac{1}{a^2} (2aV_3'' + 3\sqrt{2}V_3'), \\ C_{44N} &= \frac{1}{4\Omega_e} \frac{\partial^2 u_N}{\partial \varepsilon_{12}^2} = \frac{4}{9a^2} (3a\phi_1'' + 4\sqrt{3}\phi_1' + 9\phi_2') f'(\rho) + \frac{2}{a^2} (2a\phi_3'' + 3\sqrt{2}\phi_3') f'(\rho).\end{aligned}$$

再计算 C' , 同样根据 (25) 式、(26) 式及 (1) 式—(4) 式可得

$$\begin{aligned}C' &= \frac{1}{4\Omega_e} \left(\frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{11}^2} + \frac{\partial^2 u_N}{\partial \varepsilon_{11}^2} \right) = C'_P + C'_N, \\ \frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{11}^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_{11}^2} \left(\sum_i V(r_i) \right) = 2a(aV_2'' - V_2') + a(2aV_3'' - \sqrt{2}V_3'), \\ C'_P &= \frac{1}{4\Omega_e} \frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{11}^2} = \frac{1}{2a^3} \frac{\partial^2 u_P}{\partial \varepsilon_{11}^2} = \frac{1}{a^2} (aV_2'' - V_2') + \frac{1}{2a^2} (2aV_3'' - \sqrt{2}V_3'), \\ C'_N &= \frac{1}{4\Omega_e} \frac{\partial^2 u_N}{\partial \varepsilon_{11}^2} = f'(\rho) \left(\frac{2}{a^2} (a\phi_2'' - \phi_2') + \frac{1}{a^2} (2a\phi_3'' - \sqrt{2}\phi_3') \right).\end{aligned}$$

也可以采用另外一种方法计算弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C' .

晶体的弹性变形通过弹性常数矩阵描述,

$$C_{ijkl} = \frac{1}{\Omega_e} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}$$

其中, E 是晶体内能, ε_{ij} 是应变分量.

在绝对零度下, 晶体内能即是原子间相互作用势能.

$$E = u_{\text{tot}}, \quad u_{\text{tot}} = u_N + u_P, \quad u_P = \frac{1}{2} \sum_{i \neq 0} V(r_i),$$

$$u_N = -Af(\rho), \quad \rho = \sum_{i \neq 0} \phi(r_i).$$

有研究表明, 在体系处于平衡态时, 依据弹性理论可以得到原子间势与弹性常数之间的关系^[25]为

$$\Omega_e C_{ijkl} = F'(\rho) W_{ijkl} + F''(\rho) D_{ij} D_{kl} + B_{ijkl}, \quad (\text{A1})$$

其中,

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m \frac{r_{mi} r_{mj} r_{mk} r_{ml}}{r_{me}^2} \left(V''(r_{me}) - \frac{V'(r_{me})}{r_{me}} \right),$$

$$W_{ijkl} = \sum_m \frac{r_{mi} r_{mj} r_{mk} r_{ml}}{r_{me}^2} \left(\phi''(r_{me}) - \frac{\phi'(r_{me})}{r_{me}} \right),$$

$$D_{ij} = \sum_m \frac{r_{mi} r_{mj}}{r_{me}} \phi'(r_{me}), \quad F(\rho) = -Af(\rho). \quad (\text{A2})$$

(A1) 式利用了平衡条件

$$A_{ij} + F'(\rho) D_{ij} = 0,$$

其中,

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m \frac{r_{mi} r_{mj}}{r_{me}} V'(r_{me}), \quad \rho_e = \sum_m \phi(r_{me}).$$

利用 Voigt 标记法, 可得立方晶体的弹性常数 C_{11} , C_{12} 为:

$$\begin{aligned}\Omega_e C_{11} &= F'(\rho) W_{11} + F''(\rho) D_{11}^2 + B_{11}, \\ \Omega_e C_{12} &= F'(\rho) W_{12} + F''(\rho) D_{11} D_{22} + B_{12}, \\ \Omega_e C_{44} &= \Omega_e C_{66} = F'(\rho) W_{12} + F''(\rho) D_{12}^2 + B_{12}.\end{aligned}\quad (A3)$$

考虑原子分布情况, 对于金属 Nb, 相互作用在第三和第四近邻之间截断, 弹性常数 C_{11} , C_{12} 涉及的各项结果如下:

$$\begin{aligned}W_{11} &= \frac{2a}{9} (3a\phi_1'' - 2\sqrt{3}\phi_1') + 2a (a\phi_2'' - \phi_2') \\ &\quad + 2a (2a\phi_3'' - \sqrt{2}\phi_3'), \\ W_{12} &= \frac{2a}{9} (3a\phi_1'' - 2\sqrt{3}\phi_1') + a (2a\phi_3'' - \sqrt{2}\phi_3'), \\ B_{11} &= \frac{a}{9} (3aV_1'' - 2\sqrt{3}V_1') + a (aV_2'' - V_2') \\ &\quad + a (2aV_3'' - \sqrt{2}V_3'), \\ B_{12} &= \frac{a}{9} (3aV_1'' - 2\sqrt{3}V_1') + \frac{a}{2} (2aV_3'' - \sqrt{2}V_3'), \\ D_{11} = D_{22} &= \frac{4\sqrt{3}a}{3} \phi_1' + 2a\phi_2' + 4\sqrt{2}a\phi_3', \\ D_{12} = D_{23} &= 0.\end{aligned}\quad (A4)$$

根据 $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$, 可求得

$$\begin{aligned}\Omega_e C' &= \frac{1}{2} \Omega_e (C_{11} - C_{12}) \\ &= \frac{1}{2} \left(F(\rho) (W_{11} - W_{12}) + \frac{1}{2} (B_{11} - B_{12}) \right).\end{aligned}$$

可得

$$\begin{aligned}C' &= -\frac{A}{a^2} \left(2(a\phi_2'' - \phi_2') + (2a\phi_3'' - \sqrt{2}\phi_3') \right) f'(\rho) \\ &\quad + \frac{1}{2a^2} \left((2aV_2'' - V_2') + (2aV_3'' - \sqrt{2}V_3') \right).\end{aligned}$$

由 (A2) 式可得

$$\begin{aligned}\Omega_e (C_{12} - C_{44}) &= F''(\rho) D_{11}^2 \\ &= F''(\rho) \left(\frac{4\sqrt{3}}{3} \phi_1' + 2\phi_2' + 4\sqrt{2}\phi_3' \right)^2.\end{aligned}$$

根据 $P_C = \frac{1}{2}(C_{12} - C_{44})$, 可求得

$$P_C = -\frac{4A}{9a} \left(2\sqrt{3}\phi_1' + 3\phi_2' + 6\sqrt{2}\phi_3' \right)^2 f''(\rho).$$

参考文献

- [1] Fellingner M R, Park H, Wilkins J W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 144119
- [2] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [3] Liao X C, Gong H F, Chen Y C, Liu G D, Liu T, Shu R, Liu Z X, Hu W Y, Gao F, Jiang C, Deng H Q 2020 *J. Nucl. Mater.* **541** 152421
- [4] Johnson R A, Oh D J 1989 *J. Mater. Res.* **4** 1195
- [5] Ackland G J 2012 *J. Phys. Conf. Ser.* **402** 012001
- [6] Cheng C, Ma Y L, Bao Q L, Wang X, Sun J X, Zhou G, Wang H, Liu Y X, Xu D S 2020 *Comput. Mater. Sci.* **173** 109432
- [7] Pasianot R., Savino E. J. 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12704
- [8] Ackland G J 1992 *Phil. Mag. A* **66** 917
- [9] Kim Y M, Lee B J, Baskes M I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 014101
- [10] Mendelev M I, Underwood T L, Ackland G J 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 154102
- [11] Farkas D, Jones C 1996 *Mater. Sci. Eng.* **4** 23
- [12] Jones C, Farkas D 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 231
- [13] Li Y J, Wu A P, Li Q, Zhao Y, Zhu R C, Wang G Q 2019 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **29** 1873
- [14] Smirnova D E, Starikov S V 2017 *Comput. Mater. Sci.* **129** 259
- [15] Ghosh G, Olson G B 2007 *Acta Mater.* **55** 3281
- [16] Daw M S, Baskes M I, 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [17] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B Condens. Matter* **29** 6443
- [18] Yang C M, Qi L 2019 *Comput. Mater. Sci.* **161** 351
- [19] Hu W Y, Zhang B W, Shu X L, Huang 1999 *J. Alloys Compd.* **289** 159
- [20] Li J H, Dai X D, Liang S H, Tai K P, Kong Y, Liu B X 2008 *Phys. Rep.* **455** 1
- [21] Ackland G J, Thetford R 1987 *Phil. Mag. A* **56** 15
- [22] Rebonato R, Welch D O, Hatcher R D, Bilello J C 1987 *Phil. Mag. A* **55** 655
- [23] Zope R R, Mishin Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024102
- [24] Nguyen-Manh D, Horsfield A P, Dudarev S L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 020101
- [25] Derlet P M, Nguyen-Manh D, Dudarev S L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054107

Development of Finnis-Sinclair potential of metal Nb and the influence of potential function form on the properties of material*

Gao Jing-Yi¹⁾ Sun Jia-Xing¹⁾ Wang Xun²⁾ Zhou Gang³⁾
Wang Hao³⁾ Liu Yan-Xia^{1)†} Xu Dong-Sheng³⁾

1) (*College of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China*)

2) (*School of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China*)

3) (*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

(Received 21 December 2020; revised manuscript received 27 January 2021)

Abstract

Researchers' work on computational materials is often hampered by the lack of suitable interatomic potentials. In this paper, under the framework of Finnis-Sinclair (FS) potentials, the process of fitting, testing and correction of interatomic potential is given in detail by developing the FS potential for metal Nb. First, the relationship between the interatomic potential and the macroscopic properties of the material is established. Then, the Finnis-Sinclair potential of metal Nb is fitted by reproducing the experimental data, such as the cohesive energy, bulk modulus, surface energy, vacancy formation energy and equilibrium lattice constant, and the fitting mean square error is less than 10^{-7} . In order to test the interatomic potential, the elastic constant, shear modulus and Cauchy pressure of metal Nb are calculated by the constructed interatomic potential. In addition, how the form of the interatomic potential function affects the interstitial performance is discussed, and the constructed interatomic potential is modified according to the results of density functional theory (DFT) of the interstitial formation energy. The treatment of cutoff distance is also discussed. In the paper, the results are as follows. 1) The original form of FS potential is not suitable for extending the atomic interaction to the third nearest neighbor. Through analysis and test, it is found that when the modified electron density function is in the form of the fourth power and the form of the pair potential function is in the form of the sixth power polynomial, the interatomic potential can better describe the interatomic interaction; 2) The result of interstitial formation energy is taken as the target value to modify the behavior of the pair potential function in the near distance, and the modified interatomic potential gives the interstitial formation energy close to the result of DFT. When the interstitial energy calculated by the interatomic potential is larger than the target value, the pair potential curve of near distance will be softened by the superposition of a polynomial term, otherwise, the pair potential curve will be stiffened; 3) When the physical quantity under equilibrium state is used as the fitting data, the fitted potential parameters and the elastic constant results will not be affected, while adjusting the curve form of the potential function, as long as none of the function value, the slope and the curvature of the function curve is changed at each neighbor position. The magnitude of interstitial energy will be affected by changing the shape of the curve that is less than the first neighbor range; 4) Under the cutoff strategy in this paper, changing the cutoff distance has almost no influence on the calculated results of potential parameters or crystal properties, but has a slight influence on the mean square error of the fitting results.

The results of this paper provide some information for the construction of interatomic potentials database, and lay a foundation for constructing the Nb-related interatomic potential of alloy. And it also provides a method and basis for developing and improving the quality of interatomic potential.

Keywords: construction of interatomic potential, metal Nb, Finnis-Sinclair potential, function form of interatomic potential

PACS: 34.20.Cf, 81.05.Bx, 02.70.Ns

DOI: [10.7498/aps.70.20202168](https://doi.org/10.7498/aps.70.20202168)

* Project supported by the National Key Research & Development Program of China (Grant No. 2016YFB0701304).

† Corresponding author. E-mail: ldlyx@163.com