

## Описание геометрии кристаллов с гексагональной плотноупакованной структурой на основе парных потенциалов взаимодействия

© Е.А. Подольская, А.М. Кривцов

Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: katepodolskaya@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 июля 2011 г.

В окончательной редакции 12 октября 2011 г.)

На базе зависящего только от расстояния между атомами („сферически-симметричного“) потенциала Ми построен парный силовой потенциал, который дает возможность описать отклонение от сферической симметрии, характерное для гексагональных плотноупакованных структур. Получены значения параметров рассмотренного потенциала, обеспечивающие устойчивость гексагональных плотноупакованных кристаллических решеток широкого ряда металлов: бериллия, гадолиния, гафния, гольмия, диспрозия, иттрия, кобальта, лютеция, магния, осмия, рения, рутения, скандия, таллия, тербия, технеция, титана, тулия, церия, циркония, эрбия. Показано, что при таком потенциале взаимодействия гексагональная плотноупакованная структура оказывается энергетически выгоднее, чем гранцентрированная кубическая. Предложенный потенциал может быть использован при проведении вычислительных экспериментов и аналитических исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-01-00809-а.

### 1. Введение

В последнее время появилось много работ российских и зарубежных ученых в области компьютерного моделирования [1–5] и аналитического исследования [1,5–9] тел с микроструктурой. В значительной степени интерес к этим объектам обусловлен развитием нанотехнологий. Например, в работах [3] и [7] рассматриваются углеродные нанотрубки. Малость размеров и дискретность структуры приводит к необходимости использования атомистических подходов. Обычно предполагается, что тела с микроструктурой представляют собой ансамбль материальных точек или твердых тел, моделирующих, к примеру, узлы кристаллической решетки и взаимодействующих друг с другом посредством потенциала, параметры которого определяются из сравнения физических свойств модельного и реального материалов. Для этого требуется установить связь между характеристиками, получаемыми в рамках дискретного подхода, и континуальными параметрами [2,5–7].

Распространенной моделью тела с микроструктурой является кристаллическая решетка. Для аналитического описания и численного моделирования плотноупакованных решеток эффективно применяются парные силовые потенциалы, зависящие только от расстояния между атомами („сферически-симметричные“). В случае неплотноупакованных структур этот подход может вызвать проблемы, связанные с неустойчивостью модельного материала. Поэтому рассматривается либо многочастичное [10], либо моментное [11] взаимодействие.

Одной из часто встречающихся кристаллических структур является гексагональная плотноупакованная (ГПУ)-структура, характерная для многих металлов. Со-

гласно [12] „связь в металлическом кристалле ненаправленная, т.е. сферически-симметричная“, в связи с чем в кристаллографии реальный атом металла заменяют твердым шаром, радиус которого — так называемый металлический радиус атома — равен половине расстояния между соседними атомами. Идеальная плотноупакованная решетка состоит из шаров, уложенных слоями в некотором объеме. Решетка реальных ГПУ-металлов обладает меньшей плотностью упаковки, что соответствует укладке не шаров, а эллипсоидов вращения. В большинстве случаев отношение полуосей эллипсоида отличается от 1 не более чем на 4%.

Для описания металлов обычно используется потенциал погруженного атома [13], корректно описывающий некоторые ГПУ-металлы [14]. Для остальных ГПУ-металлов требуется модификация [15], связанная с введением дополнительных слагаемых, учитывающих изменение угла между связями. В работах [16,17] были подобраны параметры модифицированного потенциала, обеспечивающие устойчивость ГПУ-решетки ряда металлов. Потенциал погруженного атома имеет большое число параметров, что позволяет описать упругие и энергетические характеристики. Однако, как и при использовании моментного взаимодействия, процедуры подбора параметров и численного моделирования значительно усложняются по сравнению с использованием парного силового взаимодействия. В работе [18] предлагается использовать так называемый анизотропный парный силовой потенциал, зависящий от угла между связями. При этом симметрия кристаллической решетки отражена в потенциальной функции.

В работе [19] было показано, что упругие свойства ГПУ-металлов, находящихся в побочных подгруппах

периодической таблицы (переходные элементы), достаточно точно описываются при помощи силовых моделей. В связи с этим в настоящей работе рассматривается вопрос о возможности подбора парного силового потенциала, который содержит небольшое количество параметров, не зависит от структуры решетки реальных ГПУ-металлов и обеспечивает их устойчивое равновесие. В условиях рассматриваемой задачи применяется аппарат сплайновых потенциалов, исключающий из рассмотрения атомы, которые лежат вне так называемого радиуса обрезания [2,20,21]. После подбора потенциала производится проверка устойчивости и энергетической выгоды модели.

## 2. ГПУ-структура

Элементарная ячейка ГПУ-решетки состоит из отстоящих друг от друга на величину  $c$  параллельных ромбов со стороной  $a_c$  и углом  $60^\circ$ . На средней плоскости между основаниями находится дополнительный атом. Часто изображают утроенную элементарную ячейку (рис. 1): три ромба в ее основании образуют правильный шестиугольник. Решетка реальных ГПУ-металлов характеризуется величиной

$$\eta = c/a_c.$$

Когда  $\eta = \eta_0 = 2\sqrt{2/3}$ , атомы упакованы наиболее плотно. Введем также безразмерный параметр  $\xi = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ .

На рис. 2 представлены две наиболее часто встречающиеся плотноупакованные структуры — ГПУ и ГЦК (гранецентрированная кубическая) — в виде последовательности шаровых слоев двух и трех типов соответственно. ГПУ обладает двухслойной периодичностью, последовательность ее слоев записывают в виде  $\dots ABABAB \dots$ , а ГЦК — трехслойной, которую характеризует последовательность  $\dots ABCABCA \dots$ . Плотность упаковки, которая представляет собой отношение суммарного объема, занимаемого собственно атомами в кристаллической решетке, к ее полному

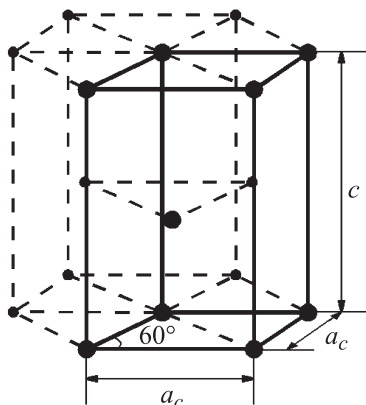


Рис. 1. Элементарная ячейка ГПУ-решетки.

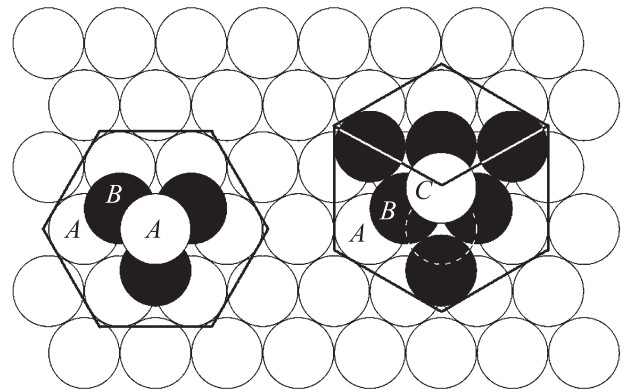


Рис. 2. Визуализация ГПУ- (слева) и ГЦК-структур (справа).

объему, у обеих структур одинакова, однако у них есть существенные топологические различия. ГЦК-решетка простая: все атомы (и  $A$ , и  $B$ , и  $C$ ) находятся в одинаковом положении по отношению к своему окружению. ГПУ-решетка сложная, двухатомная: по отношению к атомам в четных ( $B$ ) и нечетных ( $A$ ) слоях окружающие их атомы расположены по-разному. Условно будем говорить, что атомы из четных и нечетных слоев являются атомами разного типа, хотя сами атомы одинаковы, а различается только геометрия их окружения. Любая сложная решетка может быть представлена как несколько вставленных друг в друга простых подрешеток. Для ГПУ-решетки таких простых подрешеток две, они могут быть получены как объединение, соответственно четных или нечетных слоев атомов. В идеальной ГПУ-структуре удвоенное относительное расстояние между слоями составляет  $\eta_0 = 2\sqrt{2/3}$ , в то время как в решетке реальных ГПУ-металлов это расстояние может существенно отличаться от  $\eta_0$ . У металлов с ГЦК-решеткой таких отклонений не наблюдается. Таким образом, решетку металлов, кристаллизующихся в ГПУ-структуру, будем описывать плотной упаковкой не шаров, а эллипсоидов вращения, вытянутых или сжатых по сравнению с шаром вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоя. На рис. 3 темно-серым отмечены металлы, у которых удвоенное расстояние между слоями меньше, чем  $\eta_0$  (Be, Mg, Sc, Ti, Co, Y, Zr, Tc, Ru, Hf, Re, Os, Tl, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), светло-серым — больше (Zn, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Am, Cm, Bk, Cf) [22].

## 3. Построение потенциала взаимодействия

Введем понятие координационного тензора [8]:

$$\mathbf{A} = \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{n}_{\alpha}$  — орты направлений связей, идущих от расчетного атома к атому под номером  $\alpha$ . Суммирование

	Light metals										Non-metals					VIIA		
	IA									IIA	III A	IV A	V A	VIA	VII A	0		
Period 1	1									2						He		
	H										B	C	N	O	F	Ne		
Period 2	3	4	Heavy metals (Transition metals)								5	6	7	8	9	10		
	Li	Be																
Period 3	11	12	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IB	II B	13	14	15	16	17	18		
	Na	Mg																
Period 4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Period 5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Period 6	55	56	57 to 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	Lanthanide series	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Period 7	87	88	89 to 103	104	105	106	107	108	109									
	Fr	Ra	Actinide series	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt									
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Рис. 3. Металлы с ГПУ-структурой.

ведется по всем атомам, с которыми взаимодействует отсчетный атом. Тип отсчетного атома не важен.

Рассмотрим равновесие 12 ближайших соседей отсчетного атома без учета влияния следующих атомов. Если ГПУ-структура идеальна, то координационный тензор для 12 ближайших соседей отсчетного атома шаровой. Поэтому говорят, что они образуют первую координационную сферу. У реальных металлов асимметрия структуры вызывает асимметрию координационного тензора, делая его трансверсально-изотропным. Плоскость изотропии тензора совпадает с плоскостью слоев. Поэтому будем называть 12 ближайших соседей отсчетного атома первым координационным эллипсоидом.

Обратимся к рис. 4. Здесь обозначены: 0 — отсчетный атом, 1, 2, 3 — атомы, лежащие на первом, втором и третьем координационных эллипсоидах соответственно, 3a — атомы, при  $\xi < 1.33\%$  (у всех металлов, отмеченных темно-серым на рис. 3, и у церия) лежащие между вторым и третьим координационными эллипсоидами; при  $\xi > 13\%$  (у всех металлов, отмеченных светло-серым на рис. 3, кроме церия) лежащие между третьим и четвертым координационными эллипсоидами. Металлов, у которых  $1.33\% < \xi < 13\%$ , не существует. Заметим, что в таблицах [18,23] приводятся значения  $R_0$  и  $\eta$ ;  $R_0$  и  $R$  — расстояния между отсчетным атомом и его ближайшими соседями, лежащими в том же слое, что и он, и лежащими в смежных слоях соответственно;  $\eta = 2\sqrt{R^2/R_0^2 - 1/3}$  — удвоенное расстояние между слоями. Расстояния от отсчетного атома до атомов, лежащих на первом координационном эллипсоиде, равны  $R_0$  и  $R$ , на втором —  $\sqrt{R_0^2 + R^2}$ , на третьем —  $R_0\sqrt{3}$  и  $\sqrt{2R_0^2 + R^2}$ , до атомов 3a —  $\eta R_0$ .

Согласно [2] тензор напряжений в простой решетке при парном силовом взаимодействии имеет вид

$$\tau = -\frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} a_{\alpha} f(a_{\alpha}) \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \quad (2)$$

где  $f(r) = -\Pi'(r)$  — сила взаимодействия,  $\Pi(r)$  — потенциал взаимодействия,  $V_0$  — объем элементарной

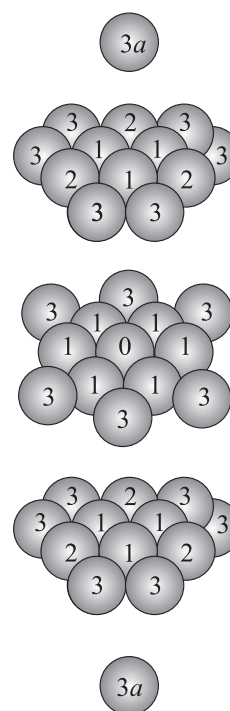


Рис. 4. Рассматриваемые координационные эллипсоиды.

ячейки; для ГПУ-решетки это прямая призма, в основании которой лежит ромб с углом  $60^\circ$  (рис. 1). В сложной решетке  $\boldsymbol{\tau} = \sum_{\gamma} \boldsymbol{\tau}_{\gamma}$ , где  $\boldsymbol{\tau}_{\gamma}$  вычисляется по формуле (2). В случае двухатомной ГПУ-решетки  $\gamma = 2$ . Можно показать, что  $\boldsymbol{\tau}_1 \equiv \boldsymbol{\tau}_2$ . Поэтому условие равновесия ГПУ-структуры при отсутствии внешних сил принимает вид

$$\boldsymbol{\tau} = 0. \quad (3)$$

Если бы речь шла об идеальной ГПУ-структуре, то тензор напряжений был бы шаровым, а вместо одного тензорного уравнения, эквивалентного шести скалярным (так как  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^T$ ), получили бы одно скалярное уравнение. В силу особенностей ГПУ-решетки тензор  $\boldsymbol{\tau}$  содержит два слагаемых:

$$\boldsymbol{\tau} = \hat{\boldsymbol{\tau}} \mathbf{E} + (\tau_e - \hat{\tau}) \mathbf{e} \mathbf{e}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{e}$  — орт оси, перпендикулярной плоскости слоя, т.е., орт оси симметрии координационного тензора. В положении равновесия  $\hat{\tau}$  и  $\tau_e$  должны обращаться в ноль.

Очевидно, что для идеальной решетки  $\hat{\tau} = \tau_e$ . Если принимать в рассмотрение только первый координационный эллипсоид, пренебрегая взаимодействием со следующими атомами, то  $\hat{\tau}$  и  $\tau_e$  определяются из (2) по формулам

$$\begin{aligned} 2V_0 \hat{\tau} &= 3R_0 f(R_0) + \frac{12}{4 + 3\eta^2} R f(R), \\ -2V_0 \tau_e &= \frac{18}{4 + 3\eta^2} R f(R). \end{aligned} \quad (5)$$

Будем считать, что взаимодействие осуществляется посредством парного потенциала, допускающего единственное положение равновесия  $f(a) = 0$ . Тогда из второго из уравнений (5) следует, что

$$f(R) \equiv 0 \Leftrightarrow R = a. \quad (6)$$

Из первого из уравнений (5) и (6) получим

$$f(R_0) \equiv 0 \Leftrightarrow R = R_0 = a \Leftrightarrow \eta = \eta_0. \quad (7)$$

Таким образом, рассмотрение первого координационного эллипсоида не дает возможности описать геометрическую неидеальность ГПУ-решетки с помощью „сферически-симметричной“ силы взаимодействия.

С учетом второго координационного эллипсоида из (2) будем иметь

$$\begin{aligned} -2V_0 \hat{\tau} &= 3R_0 f(R_0) + \frac{12R}{4 + 3\eta^2} f(R) \\ &+ \frac{48\sqrt{R_0^2 + R^2}}{16 + 3\eta^2} f\left(\sqrt{R_0^2 + R^2}\right), \\ -2V_0 \tau_e &= \frac{18}{4 + 3\eta^2} R f(R) \\ &+ \frac{18\eta^2\sqrt{R_0^2 + R^2}}{16 + 3\eta^2} f\left(\sqrt{R_0^2 + R^2}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Можно показать, что и в этом случае при взаимодействии посредством „сферически-симметричного“ потенциала решение задачи приводит к тождественному равенству  $R = R_0$ . В этом можно убедиться, задав произвольные значения параметров парного потенциала и решив уравнения (8) относительно неизвестных  $R_0$  и  $R$ . Полученный результат, по всей видимости, является следствием того, что координационный тензор, составленный из атомов второго координационного эллипсоида, является шаровым. Поэтому для описания геометрической неидеальности ГПУ-структуры необходимо учесть большее количество координационных эллипсоидов.

С учетом атомов 3 и 3а (рис. 4), компоненты тензора напряжений определяются формулами

$$\begin{aligned} -2V_0 \hat{\tau} &= 3R_0 f(R_0) + \frac{12R}{4 + 3\eta^2} f(R) \\ &+ \frac{48\sqrt{R_0^2 + R^2}}{16 + 3\eta^2} f\left(\sqrt{R_0^2 + R^2}\right) + 3\sqrt{3}R_0 f(\sqrt{3}R_0) \\ &+ \frac{168\sqrt{2R_0^2 + R^2}}{28 + 3\eta^2} f\left(\sqrt{R_0^2 + R^2}\right), \\ -2V_0 \tau_e &= \frac{18}{4 + 3\eta^2} R f(R) + \frac{18\eta^2\sqrt{R_0^2 + R^2}}{16 + 3\eta^2} f\left(\sqrt{R_0^2 + R^2}\right) \\ &+ \frac{36\eta^2\sqrt{2R_0^2 + R^2}}{28 + 3\eta^2} f\left(\sqrt{2R_0^2 + R^2}\right) + 2\eta R_0 f(\eta R_0). \end{aligned} \quad (9)$$

Следующим этапом является подбор конкретного потенциала, с одной стороны, удовлетворяющего уравнениям равновесия, с другой, допускающего единственное положение равновесия и обеспечивающего отталкивание частиц при сближении и притяжение при удалении. Кроме того, требуется обосновать возможность пренебрегать силами взаимодействия с более далекими атомами. Для этих целей удобно использовать сплайновый потенциал, обычно применяемый для ускорения численных расчетов. Введем радиус обрезания  $a_{cut}$  такой, что  $f(r) \equiv 0$  при  $r > a_{cut}$ . Сплайновый потенциал можно строить на основе парного силового потенциала различными способами [2,20,21]. Поскольку в тензор напряжений входят силы взаимодействия, то выбираем вид потенциала, который обеспечивает наиболее простое выражение для сил [2]

$$\tilde{f}(r) = k(r)f(r), \quad (10)$$

где  $k(r)$  — сглаживающая функция:

$$k(r) = \begin{cases} 1, & r \leq b, \\ \left(1 - \left(\frac{r^2 - b^2}{a_{cut}^2 - b^2}\right)^2\right)^2, & b < r \leq a_{cut}, \\ 0, & r > a_{cut}. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь  $b$  — критическое расстояние, при котором наступает разрыв межатомной связи (определяется из усло-

вия  $f'(b) = 0$ ). Кроме того, для этого потенциала  $a_{cut}$  выбирается произвольно, а потенциал получается всюду непрерывным вплоть до второй производной включительно. Этот потенциал вычисляется по формуле

$$\tilde{\Pi}(r) = \int_r^{a_{cut}} k'(r)\Pi(r)dr + k(r)\Pi(r) - k(a_{cut})\Pi(a_{cut}). \quad (12)$$

В качестве базового потенциала  $\Pi(r)$ , для которого соответствующая ему сила умножается на сглаживающую функцию (см. (10)), возьмем потенциал Ми

$$\Pi(r) = \frac{D}{n-m} \left( m \left( \frac{a}{r} \right)^n - n \left( \frac{a}{r} \right)^m \right). \quad (13)$$

Здесь  $D$  — глубина потенциальной ямы,  $a$  — равновесное расстояние. Тогда критическое расстояние  $b = a^{(n-m)}\sqrt{(n+1)/(m+1)}$ . Итак, в сплайновом потенциале имеем четыре параметра:  $a$ ,  $a_{cut}$ ,  $n$ ,  $m$ . Глубину потенциальной ямы  $D$  временно исключим из рассмотрения, так как при подстановке силы взаимодействия в уравнения равновесия (9) она выносится за скобки.

Предлагается следующий способ определения параметров  $a$ ,  $a_{cut}$ ,  $n$ ,  $m$ . Проведем обезразмеривание уравнений (9) и приравняем правые части нулю

$$\bar{f} = \frac{fa(n-m)}{Dnm},$$

$$f_{10} = \bar{f}(R_0), \quad f_1 = \bar{f}(R), \quad f_2 = \bar{f}\left(\sqrt{R_0^2 + R^2}\right),$$

$$f_{30} = \bar{f}\left(\sqrt{3}R_0\right), \quad f_3 = \bar{f}\left(\sqrt{2R_0^2 + R^2}\right), \quad f_4 = \bar{f}(\eta R_0). \quad (14)$$

$$\bar{F} = 2f_{10} + 2\sqrt{\frac{3}{4+3\eta^2}}f_1 + 8\sqrt{\frac{3}{16+3\eta^2}}f_2$$

$$+ 3\sqrt{3}f_{30} + 28\sqrt{\frac{3}{28+3\eta^2}}f_3 = 0,$$

$$\bar{F}_e = 3\sqrt{\frac{3}{4+3\eta^2}}f_1 + 3\eta^2\sqrt{\frac{3}{16+3\eta^2}}f_2$$

$$+ 6\eta^2\sqrt{\frac{3}{28+3\eta^2}}f_3 + 2\eta f_4 = 0. \quad (15)$$

Введем величины  $\rho = R_0/a$ ,  $\rho_{cut} = a_{cut}/a$  так, чтобы безразмерные силы взаимодействия зависели от безразмерных же параметров.

Для определения параметров  $\rho$ ,  $\rho_{cut}$ ,  $n$ ,  $m$  минимизируем сумму квадратов левых частей уравнений (15) по следующей схеме:

1. Параметры  $n$ ,  $m$  изменяем в пределах от 1 до 10, причем  $n > m$ , чтобы получившийся потенциал обеспечивал отталкивание при сближении и притяжение при отдалении частиц.

2. Равновесное расстояние потенциала должно быть больше, чем радиус первой координационной сферы, но при этом следует учесть, что добавление лишь трех координационных сфер не может повлечь за собой сильное изменение расстояния между ближайшими атомами [2]

$$0.8 \leq \rho \leq 1. \quad (16)$$

3. Радиус обрезания должен быть таким, чтобы все рассмотренные атомы лежали внутри него, а следующие были вне его

(а) При  $\xi \leq 0\%$  (все металлы, отмеченные темно-серым на рис. 3).

$$\sqrt{3}\rho \leq \rho_{cut} \leq \sqrt{1+\eta^2}\rho. \quad (17)$$

(б) При  $\xi = 1.33\%$  (церий)

$$\rho\sqrt{(28+3\eta^2)/12} \leq \rho_{cut} \leq \sqrt{1+\eta^2}\rho. \quad (18)$$

(с) При  $\xi \geq 13\%$  (все металлы, отмеченные светло-серым на рис. 3, кроме церия)

$$\eta\rho \leq \rho_{cut} \leq 2\rho. \quad (19)$$

#### 4. Проверка устойчивости

После того как потенциал, обеспечивающий равновесие реальной ГПУ-структуры, построен, требуется установить, является ли это положение равновесия устойчивым. Для этого, согласно [24,25,28], необходимо исследовать тензор жесткости на положительную определенность. Тензор жесткости сложной двухатомной решетки имеет вид [2,8]

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{C}_* - {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}, \quad (20)$$

$${}^2\mathbf{C} = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \frac{v_{\alpha}}{a_{\alpha}} [(a_{\alpha}\Pi''(a_{\alpha}) - \Pi'(a_{\alpha}))\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha} + \Pi'(a_{\alpha})\mathbf{E}],$$

$${}^3\mathbf{C} = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} v_{\alpha}(a_{\alpha}\Pi''(a_{\alpha}) - \Pi'(a_{\alpha}))\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha},$$

$${}^4\mathbf{C}_* = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} a_{\alpha}(a_{\alpha}\Pi''(a_{\alpha}) - \Pi'(a_{\alpha}))\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}, \quad (21)$$

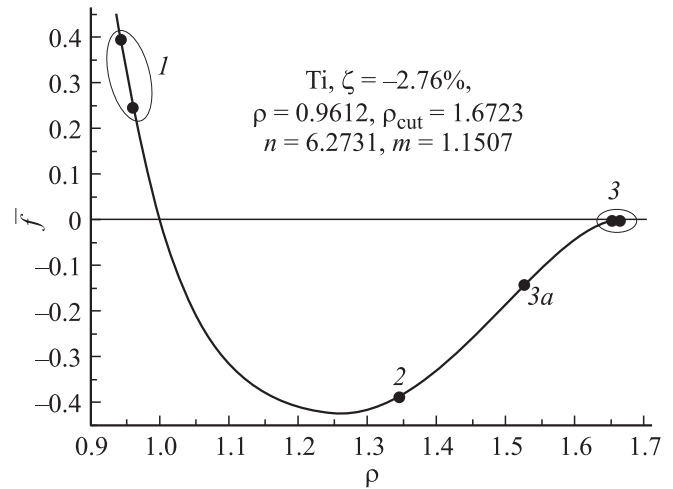
где  $\mathbf{n}_{\alpha}$  — орты направления связей,  $a_{\alpha}$  — длины связей,  $v_{\alpha} = 0$ , если взаимодействуют атомы одного типа,  $v_{\alpha} = 1$  — для атомов разного типа,  $\mathbf{E}$  — единичный тензор,  $\Pi(a_{\alpha})$  — потенциал взаимодействия отсчетного атома с атомом  $\alpha$ ,  $V_0$  — объем элементарной ячейки. Суммирование ведется по всем атомам, с которыми взаимодействует отсчетный атом. Тип отсчетного атома не важен.

Деформирование сложной решетки складывается из деформирования подрешеток и их смещения друг относительно друга. Тензор  ${}^4\mathbf{C}_*$  характеризует жесткость кристалла без учета смещения подрешеток, тензор  ${}^2\mathbf{C}$  — жесткость по отношению к смещению подрешеток,

**Таблица 1.** Результаты расчетов параметров потенциала

Металл	$\xi, \%$	$n$	$m$	$\rho$	$\rho_{cut}$	$\frac{F}{f(b)}$	$\frac{F_e}{d(b)}$
Ce (церий)	1.33	5.9804	2.1017	0.9259	1.7902	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Mg (магний)	-0.57	8.7960	2.6601	0.9810	1.6993	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Co (кобальт)	-0.60	8.7721	2.5801	0.9806	1.6989	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Re (рений)	-1.17	8.3911	1.4743	0.9731	1.6901	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Tc (технеций)	-1.75	7.1687	1.3537	0.9673	1.6817	$9 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Tl (таллий)	-2.12	6.8749	1.2102	0.9647	1.6781	$6 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Sc (скандий)	-2.41	6.5200	1.2083	0.9629	1.6749	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Zr (цирконий)	-2.48	6.4945	1.2079	0.9628	1.680	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Gd (гадолиний)	-2.61	6.3553	1.1832	0.9619	1.6735	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Ti (титан)	-2.76	6.2731	1.1507	0.9612	1.6723	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$
Lu (лютеций)	-2.97	6.1169	1.1413	0.9603	1.6708	$6 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Ru (рутений)	-3.11	6.0141	1.1379	0.9597	1.6708	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Tb (тербий)	-3.18	5.9899	1.1213	0.9595	1.6691	$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$
Hf (гафний)	-3.23	5.9806	1.1053	0.9593	1.6687	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Os (осмий)	-3.31	5.9296	1.1007	0.9591	1.6680	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Dy (диспрозий)	-3.64	5.8335	1.0400	0.9581	1.6663	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Y (иттрий)	-3.79	5.7662	1.0301	0.9578	1.6653	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Tm (тулий)	-3.84	5.7586	1.0166	0.9576	1.6650	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Er (эрбий)	-3.86	5.7585	1.0134	0.9576	1.6650	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Ho (гольмий)	-3.87	5.7583	1.0101	0.9576	1.6649	$5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Be (бериллий)	-3.98	5.7108	1.0041	0.9573	1.6643	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$

тензор  ${}^3C$  описывает взаимное влияние двух видов деформирования. Поскольку рассматривается сложная решетка, то положительной определенностью, согласно [8], должны обладать два тензора:  ${}^4C$  и  ${}^2C$ . Тензор четвертого ранга  ${}^4C$  будет положительно определенным, если для любого ненулевого  ${}^2\epsilon$  выполняется неравенство



**Рис. 5.** Пример силы взаимодействия (титан).

$2\epsilon \cdot {}^4C \cdot {}^2\epsilon > 0$ . При невыполнении условия положительной определенности тензора  ${}^2C$  происходит потеря устойчивости, связанная со смещением подрешеток.

Исследование показало, что для большинства металлов, отмеченных на рис. 3, удалось подобрать потенциал, обеспечивающий устойчивость. В ряде случаев построить такой потенциал не удалось. Это связано с тем, что для некоторых лантаноидов и актиноидов расстояние между слоями почти в два раза превышает идеальное. У цинка и кадмия величина  $\xi \approx 13-15\%$  и также оказалась слишком велика.

**Таблица 2.** Отношение упругих модулей  $C_{33}/C_{11}$

Металл	Эксперимент [26]	Эксперимент [27]	Теория
Ce (церий)	—	—	1.6561
Mg (магний)	1.0468	1.0371	1.1585
Co (кобальт)	1.1693	1.1356	1.1583
Re (рений)	1.1077	1.1088	1.1527
Tc (технеций)	—	—	1.1461
Tl (таллий)	1.3559	1.3103	1.1439
Sc (скандий)	—	1.0775	1.1415
Zr (цирконий)	1.1100	1.1528	1.1343
Gd (гадолиний)	1.0677	1.0780	1.1340
Ti (титан)	1.0818	1.1313	1.1334
Lu (лютеций)	—	—	1.1307
Ru (рутений)	1.1290	1.1083	1.1290
Tb (тербий)	—	1.0751	1.1221
Hf (гафний)	1.0752	1.0884	1.1195
Os (осмий)	—	—	1.1136
Dy (диспрозий)	1.0542	1.0662	1.1172
Y (иттрий)	0.9604	0.9872	1.1117
Tm (тулий)	—	—	1.1106
Er (эрбий)	0.9664	1.0071	1.1110
Ho (гольмий)	—	1.0405	1.1110
Be (бериллий)	1.1430	1.1952	1.1080

В табл. 1 приведены параметры потенциалов для тех металлов, у которых они обеспечивают устойчивое равновесие, а также модули отношений левых частей (15) к максимальной безразмерной силе, которая достигается при разрыве связи. Из табл. 1 видно, что отношения  $\bar{F}/\bar{f}(b)$  и  $\bar{F}_e/\bar{f}(b)$  имеют порядок  $10^{-8}$ – $10^{-10}$ .

Типичный график силы взаимодействия приведен на рис. 5. Точками отмечены силы, соответствующие различным координационным эллипсоидам (номера эллипсоидов обозначены цифрами).

В табл. 2 приведено сравнение отношений упругих модулей  $C_{33}/C_{11}$ , вычисленных при помощи потенциала (10)–(13) и формул (20), (21), с экспериментальными данными [26,27]. В [26] приведены значения упругих модулей при температуре 4.2 К для всех металлов, кроме Ду (298 К) и Ер (81 К); в [27] — при комнатной температуре. Наибольшее отклонение теоретических значений от экспериментальных составляет примерно 15%.

## 5. Сравнение с ГЦК

Плотнейшая упаковка, геометрически представляемая в виде укладки шаров, обеспечивает минимальную внутреннюю энергию в кристалле. Возникает вопрос: не будет ли ГЦК-решетка, составленная из шаров подходящих радиусов, энергетически более выгодной, чем менее плотноупакованная ГПУ, составленная из эллипсоидов?

Рассмотрим ГЦК-решетку, атомы которой взаимодействуют посредством потенциала (10)–(13). Составим тензор напряжений (2), включив в рассмотрение три координационные сферы, находящиеся от отсчетного атома на расстояниях  $R^{FCC}$ ,  $R^{FCC}\sqrt{2}$  и  $R^{FCC}\sqrt{3}$  соответственно. В случае ГЦК-решетки это именно сферы, так как удвоенное расстояние между шаровыми слоями равно  $\eta_0$  для всех металлов. На первой координационной сфере находится 12 атомов, на второй — 6, на третьей — 24. Из условия (3) определим расстояние между ближайшими атомами  $R^{FCC}$ . Подобную операцию выполним для всех наборов параметров из табл. 1. Получим, что  $R < R^{FCC} < R_0$  при  $\xi < 0$ , а  $R_0 < R^{FCC} < R$  при  $\xi > 0$ . Кроме того, радиус четвертой координационной сферы  $2R^{FCC}$  во всех случаях оказывается больше, чем радиус обрезания потенциала  $a_{cut}$ .

Далее требуется вычислить энергию, приходящуюся на один атом в ГПУ- и ГЦК-решетках [2,8]:

$$W = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \Pi(a_{\alpha}), \quad (22)$$

где  $N = 38$  (ГПУ),  $N = 42$  (ГЦК) — число атомов, с которыми взаимодействует отсчетный атом; множитель  $1/2$  связан с тем, что потенциал  $\Pi(a_{\alpha})$  описывает взаимодействие двух атомов.

Вычисления показали, что во всех случаях энергия, приходящаяся на один атом, в ГПУ-структуре меньше,

чем в ГЦК, примерно на 11%. Таким образом, взаимодействие (10)–(13) обеспечивает не только устойчивость равновесия, но и энергетическую выгодность геометрически неидеальной и, вследствие этого, неплотнупакованной структуры.

## 6. Результаты

Исследован вопрос о возможности описания с помощью парного силового взаимодействия ГПУ-структур, соответствующих укладке эллипсоидов вращения, вытянутых или сжатых по сравнению с шаром вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоя (рис. 2). Из условия равновесия получен потенциал (10)–(13), обеспечивающий устойчивость структур, имеющих отклонение от идеальной до 4%. Все параметры потенциала, кроме  $D$ , характеризующего глубину потенциальной ямы, определяются геометрией структуры и условием ее равновесия. Параметр  $D$  может быть найден путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными значениями упругих модулей.

Показано, что потенциал (10)–(13) корректно описывает структуру тензора жесткости, так как, например, отношение полученных теоретически модулей  $C_{33}/C_{11}$  отличается от экспериментального не более чем на 15% (табл. 2).

Кроме того, ГПУ-структура энергетически более выгодна, чем ГЦК-структура, атомы которой взаимодействуют посредством того же потенциала (10)–(13). Энергия, приходящаяся на один атом, в ГПУ-структуре меньше, чем в ГЦК, примерно на 11%. Этот эффект аналогичен тому, который наблюдается при использовании парного силового потенциала в задаче о равновесии четырех частиц на плоскости: в зависимости от ширины потенциальной ямы предпочтительным оказывается либо квадрат, либо ромб, в вершинах которых расположены частицы [28].

Использование в выражении для потенциала радиуса обрезания, не превышающего удвоенного равновесного расстояния, в сочетании с простым видом формулы для силы взаимодействия позволяет значительно увеличить скорость выполнения численных расчетов.

## Список литературы

- [1] А.М. Кривцов. ФТТ **46**, 6, 1025 (2004).
- [2] А.М. Кривцов. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. Физматлит, М. (2007). 304 с.
- [3] Б.Д. Аннин, С.Н. Коробейников, А.В. Бабичев. Сиб. журн. индустр. матем. **11**, 1, 3, (2008).
- [4] A.Yu. Kuxsin, G.E. Norman, V.V. Stegailov, A.V. Yanilkin. J. Eng. Thermophys. **18**, 3, 197 (2009).
- [5] J.A. Zimmerman, R.E. Jones, J.A. Templeton. J. Comp. Phys. **229**, 2364 (2010).
- [6] А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов. ФТТ **44**, 12, 2158 (2002).
- [7] Р.В. Гольдштейн, А.В. Ченцов. Изв. РАН. МТТ **4**, 57 (2005).

- [8] А.М. Кривцов. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов. Изд-во Политех. ун-та, СПб (2009). 124 с.
- [9] Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов / Под ред. А.М. Кривцова. Изд-во Политех. ун-та, СПб (2009). 144 с.
- [10] I.E. Berinskiy, A.M. Krivtsov, A.M. Kudarova. Proc. of XXXVI Summer School „Advanced Problems in Mechanics“, St. Petersburg, Russia (2008). P. 122.
- [11] Е.А. Иванова, А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов. ПММ **71**, *4*, 595 (2007).
- [12] Д.М. Васильев. Физическая кристаллография. Металлургия, М. (1981). 256 с.
- [13] M.S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. Lett. **50**, 1285 (1983).
- [14] R. Pasianot, E.J. Savino. Phys. Rev. B **45**, *22*, 12 704 (1992).
- [15] M.I. Baskes, R.A. Johnson. Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. **2**, 147 (1994).
- [16] W. Hu, B. Zhang, B. Huang, F. Gao, D.J. Bacon. J. Phys.: Cond. Matter **13**, *6*, 1193 (2001).
- [17] Y.-M. Kim, B.-J. Lee, M.I. Baskes. Phys. Rev. B **74**, 014 101 (2006).
- [18] М.А. Баранов, Е.А. Дубов, И.В. Дятлова, Е.В. Черных. ФТТ **46**, *2*, 212 (2004).
- [19] А.М. Кривцов, Е.А. Подольская. Изв. РАН. МТТ **3**, 77 (2010).
- [20] В.А. Лагунов, А.Б. Синани. ФТТ **40**, *10*, 1919 (1998).
- [21] N.J. Wagner, B.L. Holian, A.F. Voter. Phys. Rev. A **45**, *12*, 8457 (1992).
- [22] WebElements: the periodic table on the WWW [<http://www.webelements.com/>] Copyright 1993-2010 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK].
- [23] Физические величины: справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [24] А.И. Лурье. Нелинейная теория упругости. Наука, М. (1980). 512 с.
- [25] F. Milstein. Phys. Rev. B **4**, *3*, 1130 (1971).
- [26] G. Simmons, H.F. Wang. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook. MIT Press, Cambridge, Mass. (1971).
- [27] E.A. Brandes, G.B. Brook. Smithells Metal. Reference Book. Oxford: Butterworth-Heinemann (1992).
- [28] N.G. Dvas. Proc. of XXXIV Summer School „Advanced Problems in Mechanics“. St. Petersburg, Russia (2006). P. 138.