

Лабораторная работа №5

Подбор параметров потенциала Морзе

Цель работы: Эмпирически подобрать параметры потенциала Морзе для меди.

Результат представить в отчете. Обязательно наличие программного кода и графиков.

Потенциал Морзе

Потенциальные функции разработаны, чтобы упростить сложность вычислений на основе квантовой механики, таких как вычисления *ab-initio*. Такие потенциалы как Морзе и метод погруженного атома (EAM), были предложены для описания функции потенциальной энергии между атомами в молекулах и кристаллах, в частности в металлах. Они были успешно применены в ряде случаев для оценки свойств металлов при комнатной температуре. Ангармонические межатомные потенциалы, включая потенциал Морзе, интенсивно изучались с конца 1950-х годов. Эти потенциалы используются при расчете и анализе термодинамических параметров, особенно ангармонических эффектов. Ангармоничность также включена в уточненные расчеты колебательных спектров. Основной причиной выбора потенциала Морзе служит его простота. Его преимуществом является то, что он быстро убывает с расстоянием, что позволяет уменьшить ошибки вычисления, связанные с введением в модель радиуса обрезания. Кроме того, данный потенциал достаточно хорошо описывает взаимодействие атомов металлов и его параметры для многих элементов известны. Модель с потенциалом Морзе позволяет получать реалистичные (наблюдаемые в эксперименте) равновесные формы однородных наночастиц.

В 1934 году Морзе предложил эмпирический потенциал для описания влияния ангармонизма в инфракрасной спектроскопии. Записывается потенциал Морзе в следующем виде:

$$U^{Ni-C}(r) = D_e[(1 - e^{-\alpha(r-R_e)})^2 - 1], \quad (1)$$

где r - расстояния между атомами, D - энергия разрыва связи, R_e - равновесная длина связи, α характеризует ширину потенциальной ямы (жесткость связи). Таким образом, задавая потенциал Морзе для кристалла необходимо выбрать три параметра - D , R_e , α - определяющих взаимодействие в кристалле.

Перепишем потенциал Морзе в другом виде:

$$U^{Ni-C}(r) = D_e e^{-2\alpha(r-R_e)} - 2D_e e^{-\alpha(r-R_e)}, \quad (2)$$

Как показано на рис. 1а, потенциал Морзе представляет собой асимметричную потенциальную яму, по сути, ангармонический осциллятор с порогом диссоциации, расположенным при энергии D_e выше его минимума. Основными особенностями $U(r)$ являются: ее единственный четко определенный минимум, конечная энергия диссоциации для больших r , область сильного отталкивания при $r < r_0$. Это особенности типичного двухатомного молекулярного (модельного) потенциала. Три величины D_e - глубина потенциала, α - форма/кривизна потенциала и r_0 - позиция минимума, входящие формулы (1, 2), позволяют некоторую степень настройки потенциала, делая результат, полученных при применении Морзе достаточно гибким. На рис. 1а зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами для классического осциллятора (два шарика, соединенные пружиной) показан зеленой кривой. В потенциал Морзе внесен ангармонизм (синяя кривая), который позволяет исследовать гораздо больше различных физических процессов.

На рис. 1б показано как изменяется вид потенциала для разных параметров α . В данном примере равновесное расстояние между атомами R_e и энергия D равны 1 в условных единицах (на графике arb. units от arbitrary units). Видно, что для большей жесткости связи $\alpha=5$, кривизна потенциала в диапазоне $r=0-1$ условных единиц выше. Также можно отметить, что с увеличением α потенциала становится более коротким и при $\alpha=5$ достаточно учесть только три первые координационные сферы ($r=1-3$).

Другим хорошо известным парным потенциалом наравне с Морзе является потенциал Леннарда-Джонса (ЛД). Проведем сравнение двух потенциалов. На рис. 2 показан пример двух потенциалов для атомов меди из работы [H. Loulijat et. al. Adv. Pow. Tech. 2015. v. 26. p. 180]. Потенциальная энергия построена как функция равновесного параметра решетки r , который для удобства сравнения нормирован¹ на величину sigma - одного из параметров потенциала ЛД. Как видно из рис. 2а, есть небольшое отличие в кривизне потенциалов. При этом равновесный параметр будет

¹Нормировать - привести разные параметры к одним единицам измерения

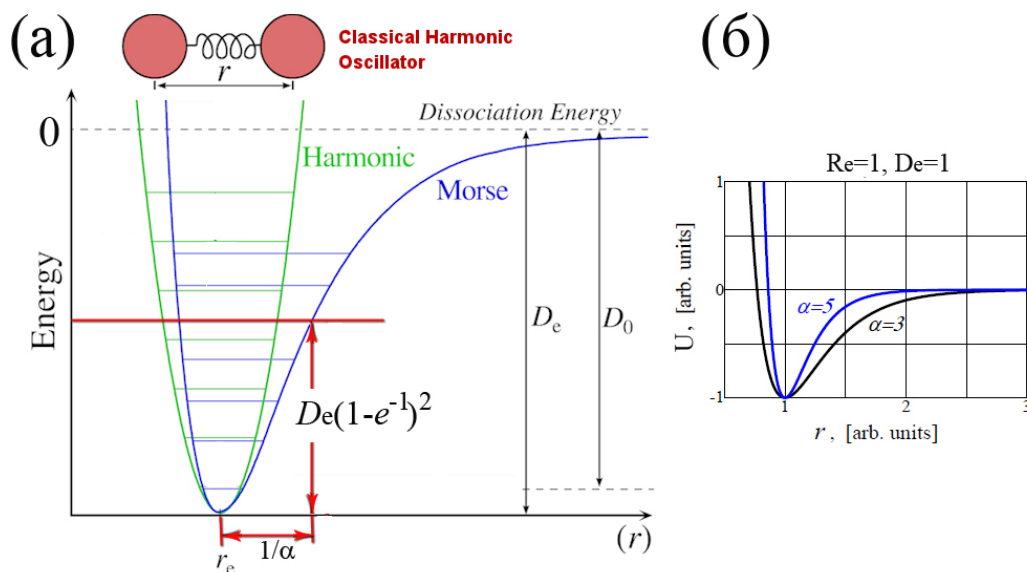


Рис. 1: (а) Структура потенциала Морзе. (б) Вид потенциала морзе для разных параметров α .

одинаковым в данной постановке. Сравнивая формы двух потенциалов можно сделать вывод, что на близком расстоянии ($r_{ij} < r_{min}$) два потенциала полностью совпадают. На большом расстоянии ($r_{min} \leq r_{ij} \leq r_{cut}$) потенциал Морзе глубже, чем потенциал ЛД. Потенциал Морзе в данном случае лучше подходит для моделирования взаимодействия в металлах.

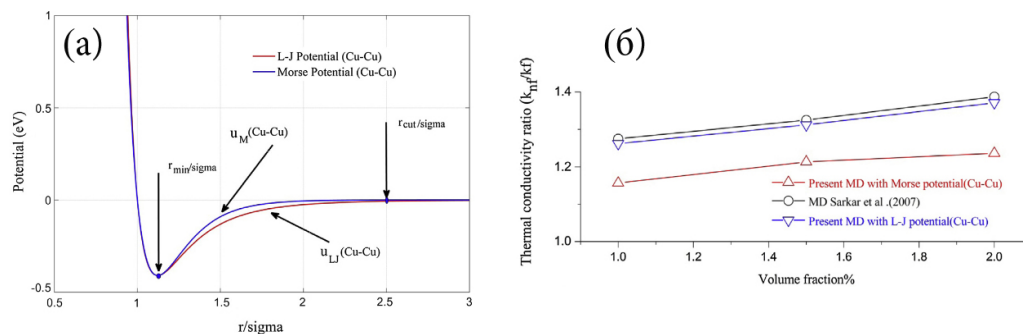


Рис. 2: (а) Сравнение потенциала Морзе и ЛД для меди. (б) Изменение теплопроводности в зависимости от объемной доли меди. [Н. Loulijat et. al. Adv. Pow. Tech. 2015. v. 26. p. 180]

На рис. 2б показано изменение теплопроводности в зависимости от объемной доли меди, рассчитанное с помощью потенциала Морзе (крас-

ная кривая), ЛД (синяя кривая) и с использованием реалистичного межатомного потенциала (черная кривая). В целом ход кривых одинаковый, однако потенциал Морзе для меди дает меньшие значения теплопроводности. Данный график демонстрирует важность выбора потенциала межатомного взаимодействия и необходимость сравнения полученных результатов с уже известными из литературы. Как показывает практика, для разных задач могут быть выбраны разные параметры потенциала, которые будут определять важные детали воспроизводимые в системе.

Параметры для различных материалов подбираются эмпирическим путем. На рис. 3 показана таблица параметров потенциала Морзе для разных материалов, полученных в разных работах. Как видно из таблицы для каждого металла был получен набор параметров, в зависимости от используемой модели. Чтобы проверить дает ли потенциал правильные физические результаты, параметры подгоняют так, чтобы при моделировании с этими параметрами получить различные величины, уже известные из эксперимента. Например, для проверки потенциала Морзе может быть использован расчет энергии образования вакансии, параметра решетки, констант упругости материала и др.

В данной работе необходимо будет найти параметр R_e , отвечающий за равновесную длину связи. При этом два других параметра будут известны заранее: для меди $D=0.3429$ эВ и $\beta=1.3588 \text{ \AA}^{-1}$. Параметр R_e будем изменять в диапазоне от 2 до 3 $\text{\AA}$. Очевидно, что наилучшие параметры будут давать минимальную энергию системы, а следовательно, чтобы найти равновесный параметр R_e необходимо рассчитать потенциальную энергию системы при разных значениях R_e и найти значение, при котором потенциальная энергия минимальная.

Задание 1. Создание структуры ГЦК кристалла Cu.

1. Скачайте папку [Morse](#) и разместите ее на диске D.
2. Откройте командную строку и перейдите в папку [Morse](#). С помощью команды `lmp_serial -in in.morse` создайте структуру кристалла Cu. Программа отрелаксирует структуру.

Описание программы:

—— Инициализация системы ——

`units metal`

`atom_style atomic`

`boundary p p p`

—— Создадим кристалл меди с параметром решетки 3.6149, размером $3 \times 3 \times 3$; масса атома меди 63.546 ——

`lattice fcc 3.6149`

`region box block 0 3 0 3 0 3`

Table 2. The Morse potential parameters for some monoatomic systems, as obtained from experiments.				
Metal	D_e/eV	$a/\text{\AA}^{-1}$	$r_e/\text{\AA}$	Ref.
Ag	0.33230	1.36900	3.11500	[2]
	0.32530	1.35350	3.13000	[26]
	0.46963	1.71730	2.86314	[27]
Al	0.27030	1.16460	3.25300	[2]
	0.27003	1.03410	3.40680	[26]
	0.33409	1.39979	3.09349	[27]
Au	0.47528	1.58300	3.02420	[26]
	0.49005	1.66136	2.99032	[27]
Cu	0.33000	1.38000	2.80200	[28]
	0.34290	1.35880	2.86600	[2]
	0.32822	1.31230	2.89850	[26]
	0.35279	1.40717	2.82542	[27]
	0.33000	1.38000	2.86600	[17]
	0.33700	1.35800	2.86800	[29]
Fe	0.41740	1.38850	2.84500	[2]
	0.43609	1.40262	2.83152	[27]
	0.42000	1.40000	2.83152	[30]
	0.41800	1.39700	2.84900	[23]

Рис. 3: Параметры потенциала Морзе для некоторых металлов, полученные в разных работах. [E. Benassi. Chemical Physics v. 515, 2018, P. 323-335]

```

create_box 1 box species
create_atoms 1 box
mass 1 63.546

```

— Зададим потенциал Морзе с радиусом обрезки 4.2 и параметрами $D=0.3429$ эВ и $\beta=1.3588$ $\text{\AA}^{-1}$. Последний параметр R_e будем менять в диапазоне от 2 до 3. В начальный момент выберем $R_e=2.5$ - середину искомого диапазона.

```

pair_style morse 4.2
pair_coeff * * 0.3429 1.3588 2.5

```

— Зададим необходимые параметры - температуру, запись файлов, шаг вычислений, переменные —

```

velocity all create 0.001 383123 loop all
fix 1 all nvt temp 0.001 0.001 0.05
thermo 100
thermo_style custom step temp etotal pe
dump GA10K all custom 1000 Cu_morse.lammpstrj id type x y z
timestep 0.005
variable S equal step
variable Epot equal "pe"
variable length equal "lx/5"

```

— Создадим файл Epot.txt в который будем записывать потенциальную энергию кристалла —

```

fix def1 all print 100 "${Epot}"file Epot.txt screen no

```

— Отрелаксируем кристалл с заданными параметрами потенциала Морзе —

```

min_style cg
minimize 1e-25 1e-25 5000 10000
run 100

```

Начальную структуру представьте в отчете. Пример показан на рис. 4.

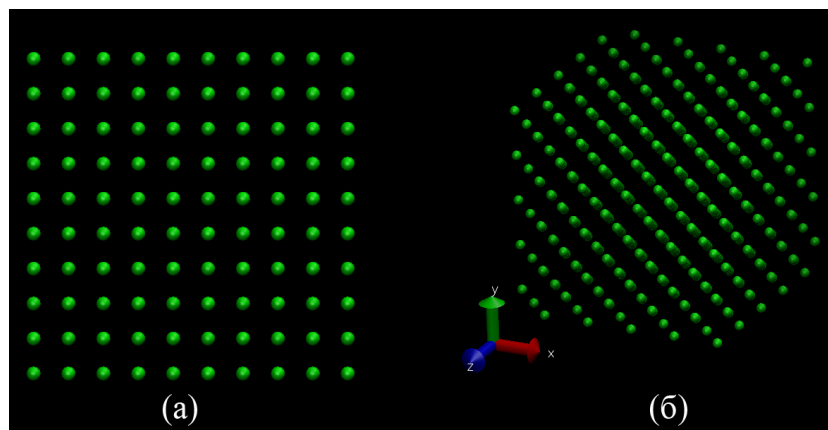


Рис. 4: Начальная структура кристалла Cu в проекции на плоскость xy (а) и в перспективе (б).

Задайте следующие параметры:

- В меню [Display](#) выберем тип изображения [Orthographic](#);

- Цвет фона - произвольно;
- Цвет атомов произвольно
- Тип отображения атомов [Drawing Method - CPK](#);

Задание 2. Приблизенны подбор параметров потенциала Мозе для кристалла Cu.

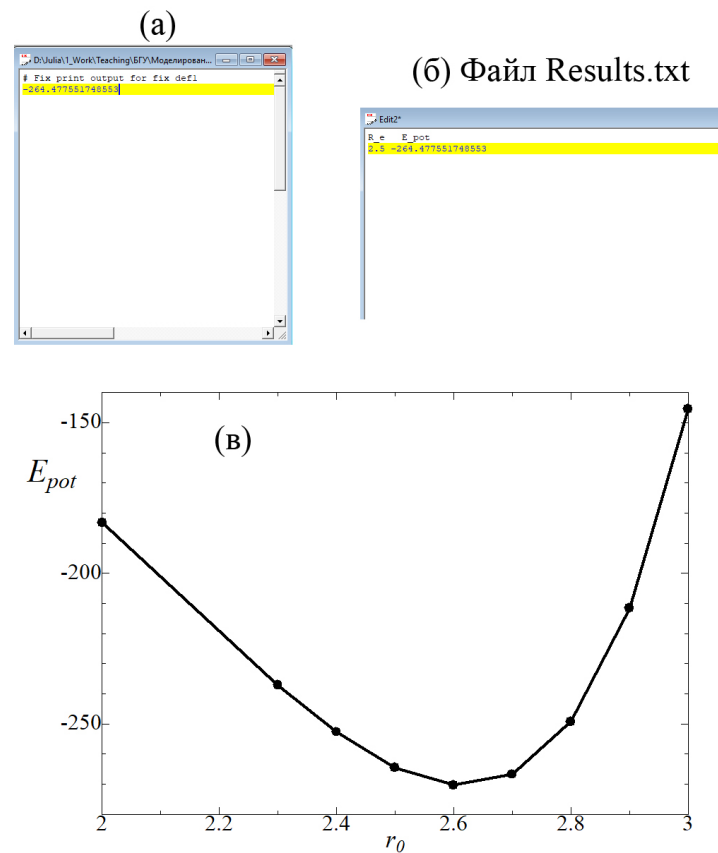


Рис. 5: (а) Результат работы программы. (б) Новый файл, содержащий связь между параметром R_e и потенциальной энергии E_{pot} . (в) График зависимости потенциальной энергии от параметра R_e (обозначен как r_0 поскольку физически соответствует равновесному межатомному расстоянию).

В результате выполнения программы был создан файл [Epot.txt](#). В который была записана потенциальная энергия системы после релаксации с первоначально заданными параметрами [pair_coeff * * 0.3429 1.3588 2.5](#). Пример показан на рис.5а. Следовательно можно заключить, что

при $R_e=2.5$ $E_{pot}=-264.477$. Создадим новый текстовый файл [Results.txt](#) в который будем записывать соотношение параметра R_e и потенциальной энергии E_{pot} . Пример показан на рис. 5б.

Теперь изменяя параметр R_e с шагом 0.1 от 2 до 3, будем записывать соответствующие значения энергий в файл [Results.txt](#). В программе Sma4Win построим график зависимости потенциальной энергии от параметра R_e . Результат показан на рис. 5в.

Задание 3. Поиск точного значения параметра R_e для кристалла Cu.

Как видно из графика на рис. 5в, минимальной потенциальной энергии соответствуют значения приблизительно от 2.55 до 2.65, поскольку именно в этом диапазоне виден минимум на кривой. Однако, при подборе потенциала очень важно найти параметры хотя бы с тремя значащими цифрами после запятой. Сделаем более точный подбор параметра в диапазоне 2.55 до 2.65 с более мелким шагом. Минимум на кривой представим на отдельной вставке, как показано на рис. 6. Для того, чтобы добавить вставку нужно выбрать [File-New](#). Поверх вашего графика появится еще одна рамка - ее нужно уменьшить, так, чтобы она вписалась в свободное пространство. Туда снова построить файл [Results.txt](#) и задать малый диапазон отображения. В отчете представить график, подобный графику на рис. 6.

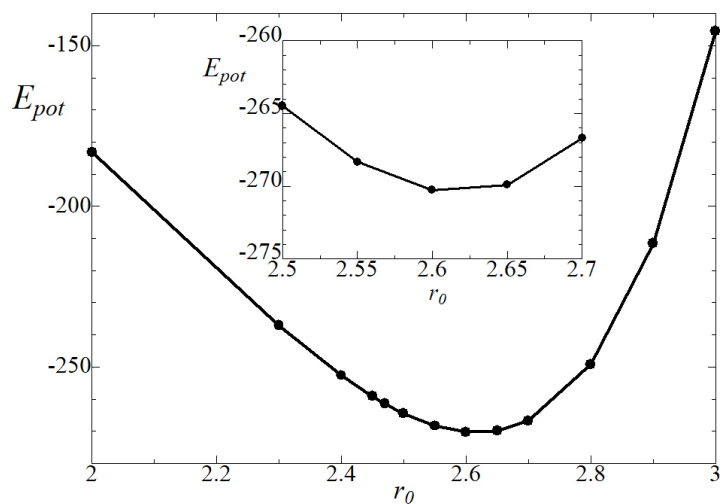


Рис. 6: График зависимости потенциальной энергии от параметра R_e .

В данном примере, добавилось только 2 дополнительные точки, стало видно, что шаг 0.05 мал для выявления нужного параметра. Уменьшите

шаг изменения параметра R_e , так, чтобы получить гладкую кривую и найти нужное значение. Так, постепенно уменьшая шаг получите значений R_e с тремя цифрами после запятой. Пример показан на рис. 7. Пример использования Sma4Win для упрощения поиска параметра показан на рис. 8.

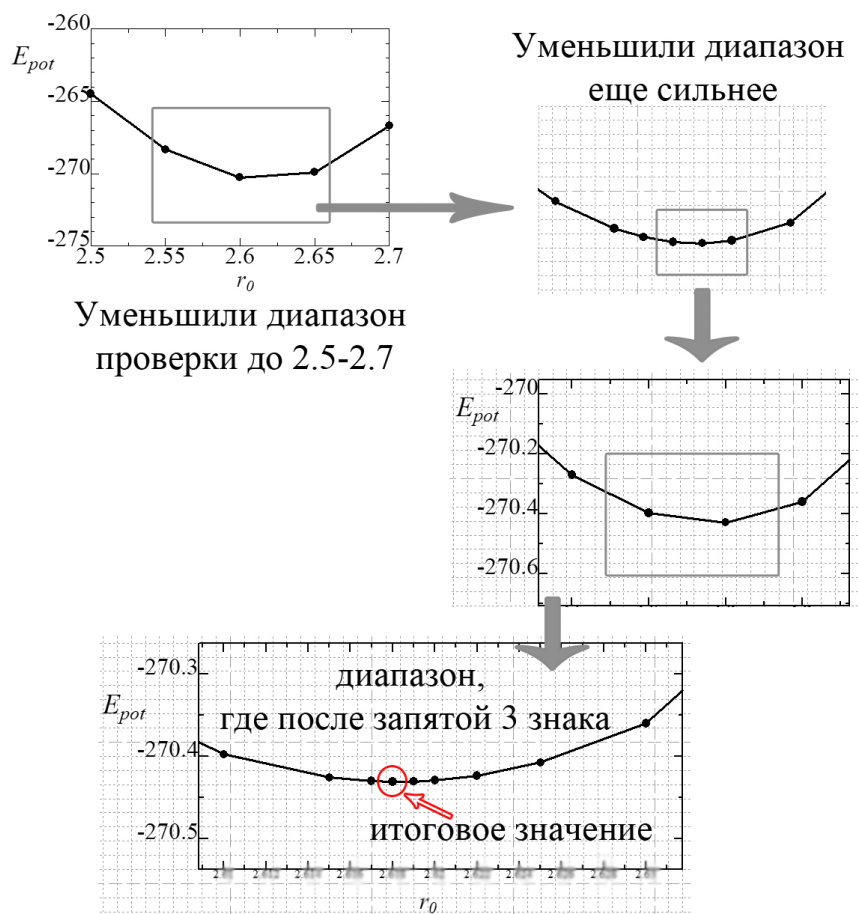


Рис. 7: Схема поиска параметра R_e .

Напишите вывод на основе анализа полученных результатов. В выводе должен быть отображен найденный равновесный параметр R_e потенциала Морзе для меди.

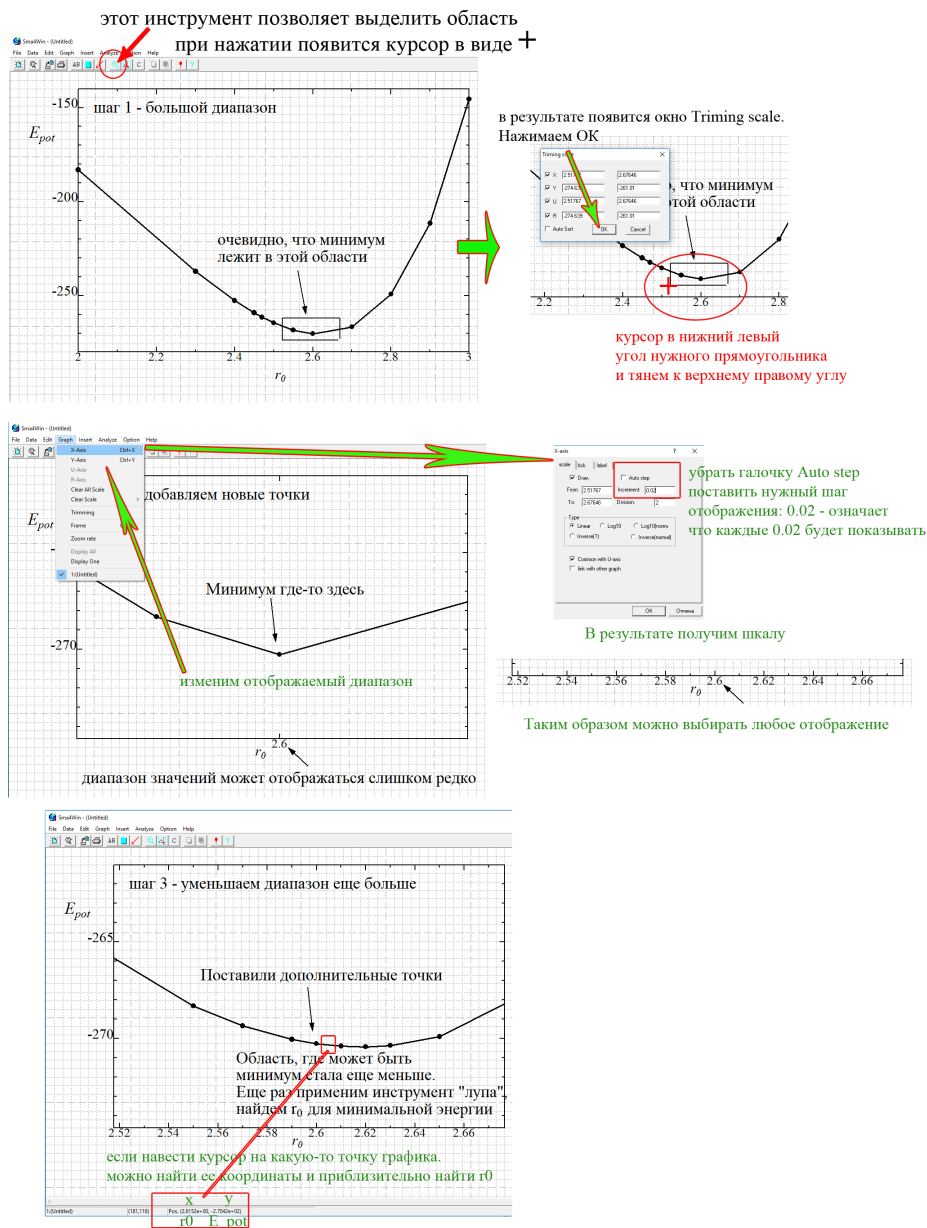


Рис. 8: Схема поиска параметра R_e . Sma4Win позволяет с помощью инструмента "лупа" выделять любой участок и отображать его в приближении. Кроме того, можно найти координаты любой возможной точки на кривой, они отображаются внизу экрана.

Контрольные вопросы

1. Что такое парные потенциалы?

2. Чем характеризуется потенциал Морзе?
3. Какие параметры потенциала Морзе можно менять?
4. Как выглядит график зависимости потенциальной энергии от расстояния между атомами?
5. За что отвечает изменение каждого параметра?
6. Как можно найти равновесные параметры потенциала?
7. Чем отличаются потенциалы Морзе и ЛД?
8. Почему важно точно подобрать параметры потенциала?
9. Почему для одного и того же металла существуют разные наборы параметров?