

## 分子动力学模拟用贵金属势函数的应用与发展

夏璐<sup>1,2</sup>, 陈松<sup>1,2</sup>, 陆建生<sup>1\*</sup>, 谢明<sup>2</sup>, 潘勇<sup>2</sup>, 胡洁琼<sup>2</sup>, 杨有才<sup>2</sup>, 张吉明<sup>2</sup>,  
王松<sup>2</sup>, 陈永泰<sup>2</sup>, 王塞北<sup>2</sup>, 魏宽<sup>2</sup>, 李爱坤<sup>2</sup>, 李慕阳<sup>2</sup>, 任县利<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院 昆明 650093;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室 昆明 650106)

**摘要:** 势函数是用来描述介观层次系统中分子或原子间相互作用的一种数学模型, 是在介观层次上进行材料显微结构分子动力学模拟的关键。针对贵金属及其合金总结了分子动力学模拟研究中常用势函数的类型、数学形式和基本参数, 介绍了各种势函数在实际研究中的具体应用情况, 分析讨论了贵金属势函数的构建和应用中急需解决的问题、以及势函数研究的发展趋势。

**关键词:** 金属材料; 贵金属; 势函数; 分子动力学; 模拟; 介观

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0082-09

### The Development and Application of the Interatomic Potentials of Precious Metals for Molecular Dynamics Simulation

XIA Lu<sup>1,2</sup>, CHEN Song<sup>1,2</sup>, LU Jiansheng<sup>1\*</sup>, XIE Ming<sup>2</sup>, PAN Yong<sup>2</sup>, HU Jieqiong<sup>2</sup>, YANG Youcai<sup>2</sup>, ZHANG Jiming<sup>2</sup>, WANG Song<sup>2</sup>, CHEN Yongtai<sup>2</sup>, WANG Saibei<sup>2</sup>, WEI Kuan<sup>2</sup>, LI Aikun<sup>2</sup>, LI Muyang<sup>2</sup>, REN Xianli<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metal,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Potential function is a kind of mathematical model used for describing the interactions between molecules or atoms in system at the mesoscopic scale. It's crucial in studying the micro-structure of materials at the mesoscopic scale in molecular dynamic simulation. Some common interatomic potentials used in precious metals and their alloys are given in the present paper, including their specific functions, the parameters, the characteristics as well as practical applications. Finally, issues which need to work out were discussed in the process of building the potential models, and the tendency of future development of interatomic potentials of noble metals is put forward.

**Key words:** metal materials; precious metals; interatomic potentials; molecular dynamic; simulation; mesoscopic scale

在分子或原子的介观研究层次上, 一般认为每一原子或分子均在所有其它原子或分子提供的势场中依照牛顿定律进行运动和演化, 这种势场作用通常采用势函数表示, 势函数对于介观层次上分子或

原子体系的许多基本问题和过程的研究都十分重要。从 20 世纪 60 年代起, 人们就开始对势函数进行研究, 近年来随着计算机模拟技术的发展, 势函数广泛应用于化学、冶金、药物、材料等领域中,

收稿日期: 2013-02-01

基金项目: 国家自然科学基金(51267007、51164015)、云南省基金项目(2010CD126、2012FB195、2011FA026)、国家科技支撑计划(2012BAE06B05)、云南省科技创新团队(2012HC027)、昆明市科技创新团队(2012-01-01-A-R-07-0005)、云南省院所专项(2012B002)。

第一作者: 夏璐, 女, 硕士研究生。研究方向: 铂基材料应用基础研究。E-mail: fermi\_gas@sina.com.cn

\*通讯作者: 陆建生, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 材料制备和加工模拟研究。E-mail: cs@ipm.com.cn

在材料领域用于研究介观层次下材料的基本行为和过程等, 包括材料微观力学行为、相变过程、显微结构等领域。在贵金属领域中, 由于传统研究方法需要占用大量的贵金属, 导致研究成本较高, 而计算模拟方法成本较低, 且易于进行一些目前实验还难以开展的研究工作, 所以计算模拟的许多方法在贵金属研究中得到大量使用。由于贵金属势函数是贵金属分子动力学研究的基础, 所以贵金属分子动力学模拟用势函数已成为贵金属计算材料学的研究热点, 本文主要从势函数的表达式、参数、应用状况和存在问题等方面进行介绍。

## 1 势函数的概念

势函数是描述体系粒子总能量  $E$  与粒子坐标  $(r)$  的数学函数形式。对于一个含有  $n$  个粒子(原子或分子)的体系, 其总能量可以表示为:

$$E_{tot} = \sum_{i<j} \varphi_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k} \varphi_n(r_i, r_j, r_k) + \dots + \sum_{i<j<k<n} \varphi_n(r_i, r_j, r_k, \dots, r_n) + \dots \quad (n=2, 3, 4, \dots) \quad (1)$$

式中,  $\sum_{i<j<k<n} \varphi_n(r_i, r_j, r_k, \dots, r_n)$  表示  $n$  体相互作用之和,  $r_n$  是第  $n$  个粒子的位置, 函数  $\varphi_n$  称为“ $n$ -体势”。表达式中的第 1 项  $\varphi_2(r_i, r_j)$  为两体相互作用项, 当省略其它各项只保留该项的情况下便可单独构成对势即二体势或称为对势, 二体势只取决于两原子的间距  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ , 因此也可以被写作  $\varphi_2(r_{ij})$ 。当保留到 2 项以上各项时, 就称为多体势。据此势函数便分为对势和多体势。如果势函数能较好地描述体系中各粒子之间的相互作用, 则基于此该势函数就可以用分子动力学等方法来计算该体系的许多物化性能。

## 2 分子动力学研究用贵金属势函数

贵金属及其合金中的结合键主要以无方向性的金属键为主, 故势函数主要描述的是金属键的特征。贵金属分子动力学研究中使用的二体势多具有球对称特征, 常用的主要有 Lennard-Jones 型  $n$ - $m$  势(简称 L-J/ $n$ - $m$  势)、Morse 势、陈氏晶格反演势和经验电子理论势(简称 OA 势), 而考虑多体作用的多体势主要有嵌入原子势(Embedded atom method potential, 简称 EAM 势)、修正型 EAM 势、Finnis-Sinclair 势(简称 F-S 势)、紧束缚势(Second-moment approximation of the tight-binding potential,

简称 T-B 势)等。

### 2.1 贵金属用二体势

二体势又称对势, 是一种结构十分简单的势函数。主要有 Lennard-Jones 型  $n$ - $m$  势和 Morse 势; 以及基于余瑞璜提出的“固体与分子经验电子理论”而后又被谢佑卿等人发展而成的 OA 势; 最新的对势是 1990 年陈难先院士基于数论中的 Möbius 变换独立建立的陈氏晶格反演势, 并已建立了相应的势函数数据库。

#### 2.1.1 L-J/ $n$ - $m$ 势

该类势是一种经典对势, 它的一般表达式为:

$$\varphi(r) = \varepsilon \left\{ \frac{m}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right\} \quad (2)$$

其中  $\varepsilon$  为平衡位置的势能,  $r_0$  为平衡原子最近邻距离,  $n$ 、 $m$  为反映排斥力项和吸引力项的指数, 且满足  $n > m > 0$ 。当  $n=12, m=6$  就是著名的 Lennard-Jones 势, 所以一般称该类势为 L-J/ $n$ - $m$  势。Shun Zhen 等人<sup>[1]</sup>通过拟合贵金属的结合能、零点体积、零点压缩率等数据, 给出了表 1 所列的势函数参数, 对于贵金属  $m$  均等于 5.5。

表 1 贵金属的 L-J/ $n$ - $m$  势的参数

Tab.1 The parameters of precious metals in L-J/ $n$ - $m$  model

项目	Ag	Au	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
$\varepsilon/\text{eV}$	0.2866	0.4035	0.6732	0.6251	0.4096	0.7337	0.6191
$r_0/\text{Å}$	2.8760	2.8751	2.6688	2.6847	2.7432	2.7084	2.7689
$m$	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
$n$	8.5	10.5	9.0	11.5	10.0	10.5	10.5

目前对于贵金属合金 L-J/ $n$ - $m$  势的参数基本未见相关报道。在已有报道<sup>[2]</sup>中用该类势来描述金属 Ag、Ni、Cu 及 Ag/Ni、Cu/Ni 界面, 并用分子动力学方法对材料弯曲过程进行模拟研究, 其势能-应变曲线、应力-应变曲线以及模量-应变曲线均在弹性区内与胡克定律符合很好。但值得注意的是由于 Ag 和 Ni 的互溶度很小, 所以不能看为一般的固溶体。

#### 2.1.2 Morse 势

1929 年 Morse 在用量子力学解决双原子分子振动谱时, 给出了一个完全指数形式的势函数并被广泛使用, 其表达式为:

$$\varphi(r) = D[\exp(-2\alpha(r_{ij}-r_0)) - 2\exp(-\alpha(r_{ij}-r_0))]$$

其中  $D$ ,  $\alpha$  为模型参数,  $r_{ij}$  为原子  $i$  与原子  $j$  之间距离,  $r_0$  为平衡原子最近邻距离。Peter<sup>[3]</sup>通过拟合贵金属的晶格常数、结合能、压缩率等, 给出了表 2

所示的贵金属 Morse 势参数。

表 2 贵金属 Morse 势的参数

Tab.2 The parameters of precious metals in Morse model

项目	Ag	Au	Rh	Pd	Ir	Pt
$D/\text{eV}$	0.3294	0.4826	0.6674	0.4761	0.8435	0.7102
$\alpha/(\text{\AA}^{-1})$	1.3939	1.6166	1.5423	1.6189	1.6260	1.6047
$r_0/\text{\AA}$	3.096	3.004	2.875	2.890	2.864	2.897

目前 Morse 势广泛应用于金属及合金当中，尤其常用来构造合金势的对势部分，罗旋等人<sup>[2]</sup>曾用 Morse 势描述 Ag、Ni 及其界面，并用分子动力学方法进行界面拉伸性能模拟，与实验结果符合很好。但对贵金属合金的 Morse 势参数的相关报道较少。

### 2.1.3 经验电子理论势(OA 势)

1978 年余瑞璜基于 Pauling 的金属电子杂化态理论提出了“固体与分子经验电子理论”并得到广泛的研究和发展。在贵金属领域中主要是谢佑卿等人<sup>[4]</sup>进行了一些研究，给出了除 Os 以外的贵金属的势函数<sup>[5-8]</sup>。提出的势函数形式如下：

$$\varphi(r) = E_c [(n-1)\left(\frac{r_0}{r}\right)^{m/(n-1)} - n\left(\frac{r_0}{r}\right)^x] \quad (3)$$

其中， $E_c$ 、 $n$ 、 $x$  需要在经验电子理论给出的一些基本参数和电子态的基础上通过复杂的计算才能给出，这些参数包括约化键长、电子组态类型、摩尔体积、德拜波长等。这些参数的分析、计算和取得过程十分复杂和繁琐，但也是建立该势函数的关键之处。

OA 势可以转化为 L-J/n-m 势的形式，但实际上这两种势有本质区别：OA 势是建立在多原子相互作用基础上的半经验对势，而 L-J/n-m 势只是一种势的表达式。

采用 OA 势易于计算晶体的体弹性模量、杨氏模量等，计算出的热膨胀系数随温度变化的曲线与实测结果符合良好。用约化键长来表示原子的实际距离在实际分子动力学计算时存在一定的问题，必须对 OA 势模型进行一定改进，才可以进行弹性常数计算，满足分子动力学计算的要求。由于 OA 势是长程势，所以进行分子动力学计算时截断距离的选取对于计算的准确性有很大影响。

### 2.1.4 陈氏晶格反演势

1990 年陈难先院士采用数论中的 Möbius 变换为基础，通过严格的数学证明首次提出了陈氏晶格反演势<sup>[9]</sup>。该方法主要通过计算得到的内聚能-晶格常数曲线，采用相应结构的反演系数进行计算，得

到准确的对势函数曲线，其准确性是其它类型势都难以给出的。英国 Nature 杂志<sup>[10]</sup>采用整版篇幅高度评价了该方法的价值，并在国际范围内产生了重要的影响，为此国家科技部 863 计划支持建立了专门的新材料模拟用势函数库。该势的反演公式为：

$$\varphi(r) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} I(n) E(b(n)r) \quad (4)$$

其中， $I(n)$  是反演系数， $b(n)$  称为第  $n$  级近邻到坐标零点原子的距离除以最近邻原子间距离  $x$  的系数(简称距离系数)， $E(r)$  是内聚能-最近原子距离曲线。对于相同晶体结构金属的  $I(n)$ 、 $b(n)$  是定值，目前已计算得到了 fcc、bcc、L1<sub>0</sub> 等结构的  $I(n)$ 、 $b(n)$  数据表<sup>[9]</sup>。

反演势以数值曲线的形式给出，没有给出具体势的类型。研究者可以采用适当的势函数形式来拟合这些数据，从而确定势函数中的待定参数，值得注意的是反演可以是二体势，也可以是三体或多体势。目前最常采用的拟合用势函数中多含有指数项，常用的有 Morse 势等。但对于贵金属合金的势函数曲线未见相关报道。

## 2.2 贵金属用多体势

对势(二体势)存在本质上的缺陷：在一般金属晶体中不存在 Cauchy 关系，即  $C_{12}=C_{44}$  或 Cauchy 压  $P=(C_{12}-C_{44})/2$  总是等于零。该关系导致的典型问题是空位形成能等于内聚能这一明显错误。所以实用中常根据研究问题的类型，确定是否需要进行加入体积项等方式进行修正。

1983 年 Daw 和 Baskes 基于密度泛函理论提出了嵌入原子势(EAM 势)的思想和实现算法。几乎同时 Finnis 和 Sinclair 基于量子力学中的密度函数二次矩的理论提出了形式上和 EAM 基本一致的 Finnis-Sinclair 势(F-S 势)，并介绍了如何从实验数据中建立该类模型的方法。这两种势的基本形式为：

$$E_{\text{tot}} = E_p + E_N = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (5)$$

式中， $E_{\text{tot}}$  是体系总能，排斥作用能：

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (6)$$

式中， $\varphi_{ij}(r_{ij})$  是原子间有效相互作用的二体势，吸引作用能：

$$E_N = \sum_i F_i(\rho_i) \quad (7)$$

$F_i(\rho_i)$  表示把一个原子嵌入到电子密度为  $\rho_i$  处的嵌入能，其中电子密度：

$$\rho_i = \sum_j f_i(r_{ij}) \quad (8)$$

$f_i(r_{ij})$  表示原子  $j$  与原子  $i$  之处的电子密度， $r_{ij}$  是原子

$i$  与原子  $j$  之间的距离。两种势从形式上看主要的差别在于  $\varphi_{ij}(r_{ij})$ 、 $F_i(\rho_i)$ 、 $f_i(r_{ij})$  采用的具体形式不同。

由于 EAM 势的特点是键没有方向性而只与距离即键长有关, 所以对于键的方向性很弱的贵金属很有效, 而对键具有很强方向性的一些过渡金属、hcp 结构金属则不太理想。而后为了解决这些问题出现了修正后的一系列的改进后的 EAM 势, 如分析型 EAM 势。

### 2.2.1 EAM 势

EAM 势是应用最为广泛的多体对泛函势, 其表达式为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (9)$$

$$\rho_i = \sum_j f_i(r_{ij}) \quad (10)$$

式中,  $E_{\text{tot}}$  是体系总能量, 原子的电子密度  $f_i(r_{ij})$  可由 Hartree-Fock 近似计算得出,  $\varphi_{ij}(r_{ij})$  和  $F_i(\rho_i)$  则可以通过拟合实验数据优化得到。Foiles 等人通过拟合到单组元升华能、平衡晶格常数、弹性常数、空位形成能以及二元合金的溶解热, 给出了 EAM 模型建立的基本步骤简述如下: 首先, 确定两体势  $\varphi_{ij}(r_{ij})$ , 在此使用的 A、B 原子之间的二体势用有效电荷表示为:

$$\varphi_{AB}(r) = Z_A(r)Z_B(r)/r \quad (11)$$

有效电荷经验地取为:

$$Z(r) = Z_0(1 + \beta r^\nu) \exp(-\alpha r) \quad (12)$$

金属中原子的电子密度表示为:

$$f(r) = n_s f_s(r) + n_d f_d(r) \quad (13)$$

其中  $n_s$  和  $n_d$  是外壳层 s 和 d 的电子数,  $n$  为 s 电子与 d 电子的总数  $n = n_s + n_d$ , 对 Pd、Pt 是 10, 对 Ag、Au 则是 11。Foiles 等人给出了如表 3 所示部分贵金属的势函数参数  $Z_0$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\nu$ 、 $n_s$ 。

表 3 贵金属 EAM 势的参数

Tab.3 The parameters of precious metals in EAM model

项目	Ag	Au	Pd	Pt
$Z_0$	11.0	11.0	10.0	10.0
$\alpha$	2.1395	1.4475	1.2950	1.2663
$\beta$	1.3529	0.1269	0.0595	0.1305
$\nu$	2	2	1	1
$n_s$	1.6760	1.0809	0.8478	1.0571

再运用 Rose 普适函数:

$$E(a^*) = -E_c(1 + a^*) \exp(-a^*) \quad (14)$$

式中, 标度变量  $a^* = (a/a_0 - 1)/(E_c/9\Omega_0 B)^{1/2}$ ;  $a$  是晶格

常数,  $a_0$  是其平衡值;  $E_c$  是零温零压下的蒸发能, 即结合能;  $B$  是体积模量,  $\Omega_0$  是平衡原子体积。再结合 EAM 基本方程式确定嵌入函数如下

$$\sum_i F_i(\rho_i) = E(r) - \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (15)$$

早期的 EAM 只局限于研究 Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt 等 6 个过渡族 fcc 金属元素, Liu C L 等人就曾用 EAM 对 Au、Ag、Pt、Pd 元素的表面自扩散问题进行了研究<sup>[12]</sup>, 其中 Pt 的激活能与实验值不符。昆明贵金属研究所 1990 年代开始构建了主要贵金属的 EAM 势库, 并用于贵金属非晶态合金的分子动力学研究工作中<sup>[13]</sup>。目前, 已有人对 Ag-W 合金系<sup>[14]</sup>、Ag-Ta 合金系<sup>[15]</sup>进行过研究。

### 2.2.2 修正型 EAM 势 (MEAM)

MEAM 势理论的修正是在保持原有理论框架不变的前提下, 针对实际原子的电子密度偏离球对称分布的情况, 在基体电子密度求和中引入原子电子密度分布的角度依赖因素, 没有考虑修正基体电子密度是原子电子密度的线性叠加这一假设。因此其表达式依然为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (16)$$

$$\rho_i = \sum_j f_i(r_{ij}) \quad (17)$$

其贵金属元素的模型参数归纳如下, 详细计算步骤可参阅 Baskes 相关文献<sup>[16]</sup>。式中嵌入函数:

$$F(\rho) = A E_c \rho \ln \rho \quad (18)$$

其中:  $E_c$  是结合能,  $A$  为待定常数。基体电子密度中包含角度项:

$$\rho^2 = \sum_{h=0}^3 t_h (\rho_h)^2 \quad (19)$$

其中:  $h=0 \sim 3$ , 分别对应于 s、p、d 和 f 对称。 $t_h$  为权重函数。为方便计算, 假定  $t_0=1$ 。原子电子密度  $f_h(r)$  取为指数衰减函数:

$$f_h(r) = \exp[-\beta_h(r/r_e - 1)] \quad (20)$$

其中:  $r_e$  是参考晶格最近邻平衡距离;  $\beta_h (h=0 \sim 3)$  是 4 个待定参数。简便起见对 fcc 元素  $\beta_2$  取为 6 或 2, 至于是 6 还是 2, 与实验切边弹性常数之值有关。 $\beta_0$  用下述关系式来确定:

$$\beta_2 = 6 \text{ 时, } \beta_0 = [(\alpha^2 - n_1(C_{11} - C_{12})\Omega/E_c)/A]^{1/2} \quad (21)$$

$$\beta_2 = 2 \text{ 时, } \beta_0 = [(\alpha^2 - n_1 C_{44}\Omega/E_c)/A]^{1/2} \quad (22)$$

其中,  $\alpha = (9\Omega B/E_c)^{1/2}$ 。

至于  $\beta_1$  和  $\beta_3$  的确定, Baskes 取  $\beta_1 = \beta_3$ , 具体值的选定 Baskes 并没有说清。贵金属的 MEAM 势的参数见表 4。

表 4 贵金属 MEAM 势的参数

Tab.4 The parameters of precious metals in MEAM model

项目	Ag	Au	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
$E_c/eV$	2.850	3.930	6.74	5.750	3.910	6.930	5.770
$r_e/nm$	2.88	2.88	0.268	0.269	0.275	0.272	0.277
$\alpha$	5.89	6.34	5.91	6.00	6.43	6.52	6.44
$A$	1.06	1.04	1.11	1.05	1.01	1.05	1.04
$\beta_0$	4.46	5.45	1.00	1.13	4.98	1.13	4.67
$\beta_1$	2.2	2.2	0	1.0	2.2	1.0	2.2
$\beta_2$	6.0	6.0	0.60	2.0	6.0	2.0	6.0
$\beta_3$	2.2	2.2	5	1.0	2.2	1.0	2.2
$t_0$	1	1	—	1	1	1	1
$t_1$	5.54	1.59	8.0	2.99	2.34	1.50	2.73
$t_2$	2.45	1.51	19.3	4.61	1.38	8.10	-1.38
$t_3$	1.29	2.61	-13	4.80	4.48	4.80	3.29

## 2.2.3 分析型 EAM 势(AEAM)

EAM 对许多金属适用,但是它 2 条与实际不符合的假定,很多合金问题无法应用,而且函数又没有具体的分析形式,无法进行系统的计算。后来 Baskes 等人虽然提出了改进型的 EAM 理论,但却没有从根本上解决问题。于是 20 世纪 80 年代末和 90 年代初,Johnson 在 Foiles 和 Baskes 等人的基础上,给出一个普适的函数形式<sup>[17]</sup>:

$$F(\rho) = -F_0[1 - n \ln(\rho/\rho_e)](\rho/\rho_e)^n \quad (23)$$

势函数和电子密度则针对不同金属结构采用不同的函数形式,对 fcc 和 hcp 的金属为:

$$\varphi(r) = \varphi_e \exp[-\gamma(r/r_e - 1)] \quad (24)$$

$$f(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)] \quad (25)$$

其合金势函数的计算则遵循:

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \cdot \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \cdot \varphi^{bb}(r) \right] \quad (26)$$

Johnson 的分析型 EAM 势的参数见表 5。

表 5 贵金属 AEAM 势的参数

Tab.5 The parameters of precious metals in AEAM model

项目	Ag	Au	Pd	Pt
$f_e/eV$	0.17	0.23	0.27	0.38
$\varphi_e/eV$	0.48	0.65	0.65	0.95
$\alpha$	5.92	6.37	6.42	6.44
$\beta$	5.96	6.67	5.91	6.69
$\gamma$	8.26	8.20	8.23	8.57

## 2.2.4 普适分析型 EAM 势(GAEAM)

Johnson 的 AEAM 势不能用于描述 Cauchy 负压的元素<sup>[18]</sup>,因此张邦维等人提出了对 fcc、bcc 和 hcp 各种结构的金属皆适用的普适分析型 EAM 模型。系统能量表达式为:

$$E_{tot} = \sum F(\rho_i) + \frac{\sum \varphi(r_{ij})}{2} + \sum M(P_i) \quad (27)$$

其中:  $\sum M(P_i)$  是加入的修正项。

$$M(P) = \alpha \left( \frac{P}{P_e - 1} \right)^2 \exp \left[ - \left( \frac{P}{P_e - 1} \right)^2 \right] \quad (28)$$

其中:  $P_i = \sum' f^2(r_{ij})$ 。

$$F(\rho_i) = -F_0 \left[ 1 - n \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (29)$$

$$f(r) = f_e \left( \frac{r_{le}}{r} \right)^6 \quad (30)$$

$$\varphi(r) = k_0 + k_1 \left( \frac{r}{r_{le}} \right)^2 + k_2 \left( \frac{r_{le}}{r} \right)^4 + k_3 \left( \frac{r_{le}}{r} \right)^{12} \quad (31)$$

其中,  $r_{le}$  为平衡态原子最近邻距离。对 fcc 金属,参数  $k_i$  为:

$$k_0 = -\frac{E_{1f}}{9} - \frac{\Omega(-2989C_{11} + 2989C_{12} + 5481C_{44})}{42840} \quad (32)$$

$$k_1 = \frac{\Omega(-929C_{11} + 929C_{12} + 1311C_{44})}{9520} \quad (33)$$

$$k_2 = \frac{\Omega(32C_{11} - 32C_{12} - 33C_{44})}{1020} \quad (34)$$

$$k_3 = \frac{8\Omega(-C_{11} + C_{12} - 9C_{44})}{5355} \quad (35)$$

其中:  $\Omega$  为原子体积,  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{44}$  为弹性常数。合金组元间的势函数取为:

$$\varphi_{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\Omega_B f_B(r)}{\Omega_A f_A(r)} \varphi_A(r) + \frac{\Omega_A f_A(r)}{\Omega_B f_B(r)} \varphi_B(r) \right] \quad (36)$$

具体势函数的参数见表 6。该模型被广泛应用于 fcc-fcc、bcc-fcc、fcc-hcp 合金的表面偏析问题研究中。在 2002 年 Deng Huiqiu 等人就曾用该模型对 Pt-Pd、Pt-Ir 合金的表面偏析现象进行了研究<sup>[19]</sup>,之后在 2006 年 Yu Chen 等人在研究 Rh 对 Pt-Pd-Rh 三元合金表面偏析的影响时也采用了此模型<sup>[20-21]</sup>。

表 6 贵金属 GAEAM 势的参数

Tab.6 The parameters of precious metals in GEAM model

项目	Rh	Pd	Ir	Pt
$n$	0.2995	0.3645	0.3309	0.4927
$f_0/\text{eV}$	0.3822	0.3525	0.4282	0.4926
$F_0/\text{eV}$	2.85	2.59	3.44	4.64
$\alpha$	0.001	0.248	-0.1023	0.422
$k_0$	-1.815	-0.659	0.3574	-0.725
$k_1$	1.269	-0.444	-0.2224	0.495
$k_2$	-0.180	-0.066	1.7480	-0.067
$k_3$	0.241	0.081	-2.5149	0.097

2.2.5 Finnis-Sinclair 势(F-S 势)

1984 年 Finnis 和 Sinclair 根据能带的紧束缚理论，发展了一种在数学上等同于 EAM 的势函数，并给出其嵌入能函数为平方根形式，即：

$$F(\rho_i) = (\rho_i)^{1/2} \quad (37)$$

其势函数可以写成如下形式<sup>[22]</sup>：

$$E = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}) - AF(\rho_i) \right) \quad (38)$$

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (39)$$

其中， $V$  和  $\Phi$  均为经验拟合的对势函数，能量公式中的第 1 项表示核-核之间相互作用，第 2 项不再是嵌入能，而是表示多体相互作用的关联能。F-S 模型最初仅用来描述 bcc 结构金属元素，后经 Ackland 等人的推广，已应用到 fcc、hcp 型金属以及合金当中<sup>[23-30]</sup>。

在 Ackland 的模型中：

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^2(c_0+c_1r+c_2r^2+c_3r^3+c_4r^4), & 0 < r \leq c \\ 0, & r > c \end{cases} \quad (40)$$

$$\phi(r) = \begin{cases} (r-d)^2+B^2(r-d)^4, & 0 < r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases} \quad (41)$$

其中： $c$ 、 $d$  为截断半径，取值在第二和第三近邻原子间距之间。 $A$ 、 $B$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $c_0$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$  和  $c_4$  均为模型参数，表 7 列出了贵金属 Finnis-Sinclair 势的参数。

表 7 贵金属的 Finnis-Sinclair 势的参数

Tab.7 The parameters of precious metals in Finnis-Sinclair model

参数	Ag	Au	Pd	Pt
$A/(\text{eV}/\text{\AA})$	0.325514	0.0137025	0.0499173	0.15023
$d/\text{\AA}$	4.41	4.46	4.50	4.12
$C/\text{\AA}$	4.76	4.16	3.98	4.61
$B/\text{\AA}^{-1}$	-1.293394	-53.9630	10.68404	9.3107
$c_0/(\text{eV}/\text{\AA}^2)$	10.6812	44.96858	23.60065	31.50162
$c_1/(\text{eV}/\text{\AA}^3)$	-12.04517	-55.12826	-28.24054	-37.90621
$c_2/(\text{eV}/\text{\AA}^4)$	5.203072	25.84657	13.11604	17.48137
$c_3/(\text{eV}/\text{\AA}^5)$	-1.013304	-5.445922	-2.785318	-3.627633
$c_4/(\text{eV}/\text{\AA}^6)$	0.0742308	0.43266	0.227087	0.282552

2.2.6 紧束缚势(T-B 势)

紧束缚势(T-B 势)由 Tomanek 和 Rosato 等人首次提出<sup>[31-32]</sup>，已成功用于多种 fcc 和 hcp 过渡族金属<sup>[33-34]</sup>，势中的排斥项部分是由 Born-Mayer 对势来表示的，吸引项部分是基于二次动量矩近似的紧束缚能，系统总能则为原子间距的指数函数。系统总能量表达式为：

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp \left[ -p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[ -2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]} \right\} \quad (42)$$

其中： $\alpha$ 、 $\beta$  代表原子种类， $r_{ij}$  是原子  $i$  与原子  $j$  之间的距离，在计算中此距离采用截断半径  $r_{\text{cutoff}}$ 。 $r_{\alpha\beta}$  是  $\alpha$  原子与  $\beta$  原子在晶格结构中的最近邻距离。 $A_{\alpha\beta}$ 、 $p_{\alpha\beta}$ 、 $\xi_{\alpha\beta}$ 、 $q_{\alpha\beta}$  是 4 个模型参量。关于 Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au 的紧束缚势计算已有人<sup>[30]</sup>做过，具体模型参数见表 8，并与熔点附近温度下的物理性能很好地吻合。目前此势已被广泛用于计算 fcc 金属的点缺陷，晶体动力学等。该势已用于 Ag-Co、Au-Co 合金的研究<sup>[23-26]</sup>。

表 8 贵金属紧束缚势的参数

Tab.8 The parameters of precious metals in T-B model

项目	Ag	Au	Rh	Pd	Ir	Pt
$A/\text{eV}$	0.1028	0.2061	0.0629	0.1746	0.1156	0.2975
$\xi/\text{eV}$	1.178	1.790	1.660	1.718	2.289	2.695
$p$	10.928	10.229	18.450	10.867	16.980	10.612
$q$	3.139	4.036	1.867	3.742	2.691	4.004

### 3 分析与讨论

#### 3.1 贵金属中二体势与多体势的比较

二体势最大的优点在于势函数的表达式简单, 参数易于拟合, 计算速度快, 并且它们都不须附加其他的参数或近似就可以给出一个稳定的模型。但其缺陷是计算种会出现 Cauchy 关系  $C_{12}=C_{44}$ , 也就是 Cauchy 负压  $p=(C_{12}-C_{44})/2$  总是等于零, 此关系通常在惰性气体、离子晶体和范德瓦尔斯键占优势的情况下如分子晶体中可以近似得到满足, 但一般金属晶体却并不满足。此外虽然一些对势也考虑了多体相互作用, 但对系统的全面描述不够准确具有一定的局限性和适用范围, 所以多在计算精度要求不高的情况下, 有针对性的进行定性说明比较合适。

多体势的表达式要复杂的多, 其中包含的参数个数也比较多, 这些参数往往无法一次性拟合得出, 且依赖其它函数而变化, 从而增加计算量。但因为多体势考虑了多原子相互作用, 从而使其能够更准确地描述真实物理体系。所以如何得到一组较好的多体势成为一个十分重要的问题。

最早的 EAM 模型计算过程简单, 涉及的原子数目大, 近年来广泛应用在合金研究上。MEAM 势虽然考虑了原子电子的非球对称分布, 但却没有从根本上有大的突破, 模型更为复杂, 参数更多, 合金势的构造几乎得不到应用, 更无法用于无序系统。

Johnson 分析型 EAM 势虽然给出了具体的分析形式, 但其应用也极为有限, 只对点缺陷、稀溶解热和形成焓进行了计算。在计算 Au、Ag、Pt、Pd 的二元合金溶解热时发现, Pt 合金的计算值与理论值并不相符。

张邦维等的 GAEAM 势虽然在贵金属及合金上的应用较多, 但其修正项的物理意义不明确, 有待进一步发展。

F-S 模型相对简单, 参数少, 易于收敛, 计算速度快, 但由于其二体势和电子密度函数都依赖于原子种类, 因此从纯金属到合金的直接转变并不方便。

T-B 势虽然也具有 F-S 势的优点, 但二者都属于短程势, 即截断半径小于第三近邻原子距离, 这样造成的后果为势能在截断半径处跳跃较大, 系统稳定性差。由它们预测得到的 fcc 结构金属与理想 hcp 结构金属总是具有相同的系统能量。

#### 3.2 贵金属势函数的拟合方法

实际研究中如何确定势函数的参数, 通常是一

个十分重要但往往文献报道较少的问题。通过分析和总结文献中相关资料, 主要有 3 种方法:

(1) 通过势函数与材料参数存在的一些确定性的理论关系(晶格常数、最小内聚能、弹性模量、体模量、压缩率、空位形成能、弹性系数等), 以及一定量的经验关系(Rose 函数), 从而直接计算或拟合得到势函数中的待求参数。代表性的势是简单的 L-J/n-m 势和 Morse 势, 以及复杂的各种 EAM、F-S、T-B 势。L-J/n-m 势和 Morse 势拟合中常用到的参数包括晶格常数、最小内聚能、空位形成能、剪切模量, 体模量或压缩率, 计算可以通过简单公式或简单计算得到。而各种 EAM、F-S、T-B 势拟合中常用到的参数包括晶格常数、最小内聚能、弹性模量、体模量、压缩率、空位形成能、升华能、弹性系数、合金中的熔解热等以及 Rose 函数, 计算拟合过程十分复杂, 是一个典型的非线性非唯一解的最优化计算过程。这类拟合方法的特点是采用的势函数类型越复杂, 需要的材料参数和经验关系越多, 拟合方法和过程越复杂, 得到的势参数不唯一性越明显。

(2) 基于第一性原理计算得到结果直接通过反演理论计算得到准确的对势函数曲线, 代表性势为陈氏反演势。该势用到的拟合参数有内聚能-最近原子距离曲线、该结构的反演系数表, 通过反演公式计算得到势函数曲线。该拟合方法的主要特点是计算过程十分简捷, 而且可给出准确的对势函数曲线, 易于建立大规模的势函数库。

(3) 基于经验电子理论中的公式以及给出的一些参数直接计算得出势函数中的参数, 代表性的势为谢佑卿等提出的谢氏势函数。该方法的主要特点是需要理论提供的参数较多, 而不需太多的材料参数, 且不需拟合只要直接计算就可, 比较快速, 势函数的形式较简单。

#### 3.3 贵金属势函数目前存在问题

目前从贵金属势函数的文献报道来看, 文献数目基本按 Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Os 的顺序递减, 特别是对于 hcp 结构的 Ru 和 Os 的文献很少。主要原因是: ① 上面的次序基本反映了不同金属的使用量、应用领域大小, 从而也决定了受关注程度和研究报道的多少。② 由于实际的 hcp 结构金属的  $c/a$  基本都偏离理想值 1.633, 即所谓的内弹性常数问题<sup>[18]</sup>, 所以在 EAM 势的构建理论中就存在一定问题, 虽然后期进行了改进, 但未形成通用的理论, 每种金属都需单独分析和研究。

实际使用中的贵金属材料多是合金、金属间化

合物等非单一金属, 所以对于合金和金属间化合物的研究更具有实际意义。但是目前对于贵金属合金的势函数, 主要给出的是与贵金属基本不互溶的元素(如Ag-Ni、Ag-W、Ag-Ta、Ag-SnO<sub>2</sub>等), 这主要是不互溶体系中异种原子之间的相互作用比较简单, 只需考虑对势行为即可。而固溶度较大的合金体系和金属间化合物的相关报道就很少。将传统的建立在纯金属的势函数理论移植到合金或金属间化合物中, 虽然Foiles等<sup>[11]</sup>研究了在多体势中提出了采用算术平均或几何平均来处理嵌入函数、电子密度等, 但其函数形式复杂、需拟合参数等也十分复杂, 所以难以推广使用。目前已有的金属间化合物势函数主要集中在NiAl系、TiAl系中, 贵金属金属间化合物的相关研究报道很少。

出现以上问题的原因主要是势函数构建理论方面的问题, 即由于合金中各元素之间的复杂交互作用等给计算和构建工作带来了很大的困难, 为了提高势函数的计算精度, 人们只能人为的不断增加势参数的数目来调节, 而且调节方式和方法又各不相同, 最终导致势函数越来越复杂, 局限性越来越大, 最终导致势函数发展缓慢, 推广使用也变的越来越困难。如何摆脱目前势函数发展的瓶颈, 还有待于势函数构建理论方面的突破。

#### 4 贵金属势函数的发展展望

从近年来的文献报道发现, 随着第一性原理计算技术和软件的发展, 在势函数构建中越来越多的用到了第一性原理计算的结果。许多传统势函数构建中需要的材料性能参数, 现在可以直接采用第一性原理的计算方法得出, 而且数据的准确性也比传统测量数据高。在贵金属体系中, 第一性原理计算材料性质的方法解决了贵金属材料测量成本很高的问题, 可以预见该方法将大大推动贵金属体系势函数的构建工作。

在势函数构建理论方面的主要进展是陈氏晶格反演势构建理论的提出。该理论是一种普适性理论, 不仅适用于纯金属, 也可用于合金势、金属间化合物势、界面相互作用势<sup>[9]</sup>等, 特别由于反演势的计算所需参数很少, 计算过程很简单, 势比较精确且易于建数据库的特点, 但目前国内外均未见专门贵金属势库的报道, 所以该方法对于建立该类数据库的工作会起很大作用。

#### 参考文献:

- [1] Zhen S, Davies G J. Calculation of the Lennard-Jones  $n-m$  potential energy parameters for metals[J]. *Physica Status Solidi A*, 1983, 78(2): 595-605.
- [2] 罗旋, 费维栋, 王煜明. 固体中的原子间相互作用势[J]. *物理*, 1997, 26(1): 14-17.
- [3] Flahive P G, Graham W R. Pair potential calculations of single atom self-diffusion activation energies[J]. *Surface Science*, 1980, 91(2): 449-462.
- [4] 谢佑卿. 固体中多原子相互作用的新势能函数[J]. *中国科学 A 辑*, 1992(8): 880-890.
- [5] 陶辉锦, 谢佑卿, 彭红建, 等. 贵金属 Cu、Ag、Au 的电子结构和物理性质[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(6): 951-957.  
Tao Huijin, Xie Youqing, Peng Hongjian, et al. Electronic structures and physical properties of Cu, Ag and Au[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(6): 951-957.
- [6] 谢佑卿, 杨昕昕, 彭坤. 贵金属铑和铱的电子结构和物理性质[J]. *贵金属*, 2001, 22(4): 7-12.  
Xie Youqing, Yang Xinxin, Peng Kun. Electronic structures and physical properties of rhodium and iridium[J]. *Precious Metals*, 2001, 22(4): 7-12.
- [7] 彭红建, 谢佑卿, 余方新. 金属 Ni、Pd、Pt 的原子状态和性质[J]. *贵金属*, 2006, 27(4): 1-6.  
Peng Hongjian, Xie Youqing, Yu Fangxin. Atomic states and properties of Ni, Pd and Pt metals[J]. *Precious Metals*, 2006, 27(4): 1-5.
- [8] Peng Hongjian, Zhou Jiaolian, Xie Youqing. Thermodynamic properties and heat capacity of Ru metal in HCP, FCC, BCC and liquid state[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(10): 1950-1956.
- [9] Chen Nanxian. *Möbius Inversion in Physics*[M]. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2012: 183-230.
- [10] Maddox J. Möbius and problems of inversion[J]. *Nature*, 1990, 344(6265): 377-377.
- [11] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys[J]. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 7983-7990.

- [12] Liu C L, Cohen J M, Adams J B, et al. EAM study of surface self-diffusion of single atoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd and Pt[J]. *Surface Science*, 1991, 253(1/3): 334-344.
- [13] 郭俊梅, 邓德国. 钯的熔化结晶及玻璃转化的分子动力学模拟[J]. *贵金属*, 1996, 17(2): 1-8.  
Guo Junmei, Deng Deguo. A molecular dynamics model of melting crystallization and glass transition in Pd[J]. *Precious Metals*, 1996, 17(2): 1-8.
- [14] Zhang R F, Shen Y X, Gong H R, et al. Atomistic modeling of metastable phase selection of a highly immiscible Ag-W system[J]. *Phys Soc Japan*, 2004, 73(7): 2023-2027.
- [15] Shen Y X, Kong L T, Gong H R, et al. Structural stability and the correlation of lattice constant versus tantalum concentration of the Ag-based fcc solid solutions studied by molecular dynamics simulation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(5A): 2589-2593.
- [16] Baskes M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(5): 2727-2742.
- [17] Johnson R A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(8): 3924-3931.
- [18] 陈舜麒. 计算材料学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 125-225.
- [19] Deng Huiqiu, Hu Wangyu, Shu Xiaolin, et al. Monte carlo simulation of the surface segregation of Pt-Pd and Pt-Ir alloys with an analytic embedded-atom method[J]. *Surface Science*, 2002, 517(1/3): 177-185.
- [20] Yu Chen, Liao Shuzhi, Deng Huiqiu. The Rh influence on the surface distribution of the ternary alloy Pt-Pd-Rh[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(14): 6074-6079.
- [21] Li J H, Dai X D, Liang S H, et al. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics[J]. *Physics Reports*, 2008, 455(1/3): 1-134.
- [22] Willaime F, Massobrio C. Development of an n-body interatomic potential for hcp and bcc zirconium[J]. *Phys Rev B*, 1991, 43(14): 11653-11665.
- [23] Rosato V, Massimo C, Legrand B. Thermodynamical and structural properties of fcc transition metals using a simple tight-binding model[J]. *Philos Mag A*, 1989, 59(2): 321-336.
- [24] Fabrizio Cleri, Vittorio Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(1): 22-33.
- [25] Guo H B, Liu B X. Atomic structures of nonequilibrium alloys in an immiscible Co-Ag system[J]. *Mater Res*, 2004, 19(5): 1364-1368.
- [26] Guo H B, Li J H, Liu B X. Atomistic modeling and thermodynamic interpretation of the bridging phenomenon observed in the Co-Au system[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(19): 195434-195438.
- [27] Ackland G J, Vitek V. Many-body potentials and atomic-scale relaxations in noble-metal alloys[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(15): 10324-10333.
- [28] Rebonato R, Welch D O, Hatcher R D, et al. Modification of the finnis-sinclair potentials for highly deformed and defective transition metals[J]. *Philos Mag A*, 1987, 55(5): 655-667.
- [29] Ackland G J, Tichy G, Vitek V, et al. Simple n-body potentials for the noble metals and nickel[J]. *Philos Mag A*, 1987, 56(6): 735-756.
- [30] Dai X D, Kong Y, Li J H, et al. Extended finnis-sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys[J]. *Phys Condens Matter*, 2006, 18(19): 4527-4542.
- [31] Tomanek D, Aligia A A, Balseiro C A. Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation [J]. *Phys Rev B*, 1985, 32(8): 5051-5056.
- [32] Rosato V, Ciccotti G, Pontikis V. Molecular-dynamics study of surface pre-melting effects[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(3): 1860-1870.
- [33] Rosato V, Massimo C, Legrand B. Thermodynamical and structural properties of fcc transition metals using a simple tight-binding model[J]. *Philos Mag A*, 1989, 59(2): 321-336.
- [34] Fabrizio C, Vittorio R. Tight-binding potentials for transition metals and alloys[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(1): 22-33.