

VIII.
MODELOWE POTENCJAŁY
EFEKTYWNE

1 Wstęp

Dla układów wielu cząstek często stosujemy przybliżony (modelowy) opis oddziaływań oparty na użyciu efektywnych oddziaływań par cząstek (potencjały dwucząstkowe) lub trójek cząstek (potencjały trójcząstkowe).

Potencjały efektywne mogą być konstruowane/obliczne następująco:

- (1) Znajdujemy **przybliżone oddziaływanie** modelujące własności układu wielu cząstek opierając się na intuicji fizycznej i uproszczonych rachunkach analitycznych.
- (2) Nakładamy pewne dodatkowe warunki na potencjał efektywny. Np. zastosowanie zasady wariacyjnej prowadzi do **wariacyjnego potencjału efektywnego**, warunek ortogonalności funkcji falowych elektronów walencyjnych do funkcji falowych elektronów rdzenia atomu pozwala na wyznaczenie **pseudopotencjału**.
- (3) Żądamy, aby potencjał efektywny poprawnie odtwarzał mierzalne doświadczalnie wielkości. Jest to tzw. **potencjał empiryczny**.
- (4) Obliczamy potencjał rozwiązując **równanie Poissona**.

Modelowe potencjały efektywne znajdują zastosowania przy rozwiązywaniu problemów zarówno mechaniki klasycznej jak i kwantowej. Powiedzmy, że znaleźliśmy efektywny potencjał elektrostatyczny $\Phi(\mathbf{r})$ jako funkcję położenia \mathbf{r} cząstki o ładunku q . Znając potencjał obliczamy **efektywną energię potencjalną cząstki** jako

$$U(\mathbf{r}) = q\Phi(\mathbf{r}) . \quad (1)$$

Energia potencjalna U może być używana zarówno w równaniach ruchu mechaniki klasycznej jak i mechaniki kwantowej.

Dla cząstki klasycznej o masie m rozwiązujemy równanie ruchu sformułowane, np. w postaci II zasady dynamiki Newtona, czyli

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} ,$$

przy czym siłę potencjalną \mathbf{F} obliczamy jako gradient energii potencjalnej (1)

$$\mathbf{F} = -\nabla U .$$

Natomiast dla cząstki kwantowej zwykle rozwiązujemy jednocząstkowe równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (T + U)\Psi ,$$

w którym efektywna energia potencjalna U występuje w sposób jawny.

2 Ogólna postać potencjału dla układu N cząstek

Rozważmy układ N identycznych cząstek. Potencjał dla tego układu można przedstawić jako funkcję wektorów położenia cząstek $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ w następującej postaci:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \varphi_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \varphi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i < j < k}}^N \varphi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (2)$$

gdzie $\varphi_1(\mathbf{r})$ jest potencjałem jednocząstkowym (jest to potencjał pojedynczej cząstki w polu zewnętrznym), $\varphi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ jest potencjałem dwucząstkowym (jest to potencjał oddziaływania pary cząstek), $\varphi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ jest potencjałem trójcząstkowym (jest to potencjał oddziaływania trójki cząstek), itd.

Na ogół kolejne wyrazy szeregu (2) wnoszą malejące przyczynki do całkowitego potencjału Φ i można się ograniczyć do uwzględnienia 2–3 pierwszych sum. Zwykle potencjał jednocząstkowy φ_1 jest znanym potencjałem pola zewnętrznego. W związku z tym w dalszym ciągu będziemy się zajmować przede wszystkim różnymi typami potencjałów dwucząstkowych. Ponadto podamy przykład potencjału trójcząstkowego.

3 Potencjał Yukawy

Potencjał Yukawy służy do modelowego opisu oddziaływania jądrowego nukleon-nukleon. Zgodnie z modelem Yukawy oddziaływanie nukleonów z sobą zachodzi za pośrednictwem pola mezonowego (poprzez wymianę mezonów π).

W celu znalezienia potencjału tego oddziaływania opieramy się na analogii z elektrodynamiką klasyczną, zgodnie z którą potencjał skalarny pola elektromagnetycznego w przypadku statycznym spełnia równanie Poissona

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho(\mathbf{r}), \quad (3)$$

gdzie $\varrho(\mathbf{r})$ jest gęstością ładunku elektrycznego.

Jeżeli źródłem pola elektromagnetycznego jest ładunek punktowy q , to równanie Poissona ma postać

$$\varrho(\mathbf{r}) = q\delta(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Rozwiązaniem tego równania jest potencjał ładunku punktowego

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\kappa q}{r}, \quad (5)$$

gdzie $\kappa = 1/4\pi\varepsilon_0$, a $r = |\mathbf{r}|$.

W ten sposób otrzymujemy **potencjał kulombowski**, który jest **potencjałem długi zasięgowym**.

Zasięg sił jądrowych jest skończony, zatem – w celu uwzględnienia krótkozasięgowego charakteru pola sił jądrowych – równanie Poissona modyfikujemy zgodnie z propozycją Yukawy

$$\nabla^2 \varphi - C^2 \varphi = 0, \quad (6)$$

gdzie C jest liczbą rzeczywistą.

Rozwiązaniem równania (6) jest **potencjał krótkozasięgowy**.

Szukamy sferycznie symetrycznych rozwiązań równania (6), czyli rozwiązań o postaci

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r), \quad (7)$$

gdzie $r = |\mathbf{r}|$.

Dla sferycznie symetrycznego potencjału

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)]. \quad (8)$$

Z równań (6) i (8) wynika równanie na potencjał

$$\frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = C^2 [r\varphi(r)]. \quad (9)$$

Równanie (9) rozwiązujemy wprowadzając funkcję pomocniczą

$$\chi(r) \stackrel{\text{df}}{=} r\varphi(r). \quad (10)$$

Funkcja pomocnicza spełnia równanie

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} = C^2 \chi(r). \quad (11)$$

Równanie (11) posiada dwa rozwiązania

$$\chi(r) = A e^{\pm Cr}. \quad (12)$$

Jeżeli $C > 0$, to zgodnie z warunkiem znikania pola dla $r \rightarrow \infty$ wybieramy znak minus.

Ostatecznie otrzymujemy

$$\varphi(r) = A \frac{e^{-Cr}}{r}. \quad (13)$$

Jest to **potencjał Yukawy**.

We wzorze (13) A jest **stałą sprzężenia (parametrem sprzężenia)**, przy czym $A < 0$ dla sił przyciągających, a $A > 0$ dla sił odpychających, C jest **parametrem ekranowania**. **Zasięg oddziaływania** wyznaczamy wg. wzoru

$$D = \frac{1}{C}.$$

Dla sił jądrowych $D \simeq 10^{-15} \text{ m} = 1 \text{ fm}$.

Potencjał Yukawy posiada szerokie zastosowania. Poza zastosowaniem w fizyce jądrowej do modelowania oddziaływań jądrowych jest on również używany w fizyce ciała stałego, np. do opisu pola jonu domieszki ekranowanego przez gaz elektronowy. Potencjał (13) jest w tym przypadku nazywany **potencjałem Debye'a - Hückela**.

Ponadto superpozycja potencjałów Yukawy i eksponencjalnego stanowi efektywny potencjał wiążący elektron na atomie wodoru. Wyprowadzeniem tego potencjału zajmiemy się w kolejnym podrozdziale.

4 Potencjał efektywny atomu wodoru

Rozważmy potencjał wytworzony przez neutralny atom wodoru, który znajduje się w stanie podstawowym, czyli w stanie $1s$. Funkcja falowa stanu $1s$ ma postać

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad (14)$$

gdzie $a = \hbar^2 / (\kappa m_e e^2)$ jest promieniem Bohra atomu wodoru. Zgodnie z (14) gęstość ładunku ujemnego (elektronu w stanie $1s$) dana jest wzorem

$$\varrho_- = -e|\psi_{1s}|^2 = -\frac{e}{\pi a^3} e^{-2r/a}, \quad (15)$$

a gęstość ładunku dodatniego (protonu spoczywającego w początku układu współrzędnych) wynosi

$$\varrho_+ = e\delta(\mathbf{r}), \quad (16)$$

Potencjał ładunku o gęstości $\varrho = \varrho_+ + \varrho_-$ obliczamy z równania Poissona

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\varrho}{\varepsilon_0}. \quad (17)$$

Zgodnie z zasadą superpozycji

$$\varphi = \varphi_+ + \varphi_-, \quad (18)$$

czyli

$$\nabla^2 \varphi_+ + \nabla^2 \varphi_- = -\frac{1}{\varepsilon_0} (\varrho_+ + \varrho_-). \quad (19)$$

Korzystamy z tego, że potencjał pola wytworzonego przez proton jest potencjałem dodatniego ładunku punktowego, a zatem dany jest wzorem

$$\varphi_+(r) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r}. \quad (20)$$

Podstawiając (20) do (19) otrzymujemy

$$\frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) + \nabla^2 \varphi_- = \frac{e}{\varepsilon_0} \delta(\mathbf{r}) - \frac{\varrho_-}{\varepsilon_0}. \quad (21)$$

Korzystamy z tożsamości znanej, np. z elektrodynamiki klasycznej,

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) . \quad (22)$$

Na podstawie (21) i (22) otrzymujemy

$$\nabla^2 \varphi_- = -\frac{\varrho_-}{\varepsilon_0} . \quad (23)$$

Rozkład ładunku ujemnego ϱ_- posiada symetrię sferyczną, a więc potencjał φ_- również powinien być sferycznie symetryczny. W tym przypadku

$$\nabla^2 \varphi_- = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\varphi_-) . \quad (24)$$

Podstawiamy (15) do (24) i otrzymujemy

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\varphi_-) = \frac{e}{\pi\varepsilon_0 a^3} e^{-2r/a} . \quad (25)$$

Definiujemy funkcję pomocniczą

$$\chi(r) = r\varphi_-(r) , \quad (26)$$

która spełnia równanie

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi(r) = \frac{e}{\pi\varepsilon_0 a^3} r e^{-2r/a} . \quad (27)$$

Narzucamy następujące warunki brzegowe na funkcję pomocniczą $\chi(r)$:

- (1) dla $r \rightarrow 0$: $\chi(r) \rightarrow 0$;
- (2) dla $r \rightarrow \infty$: $\chi(r) \rightarrow -e/4\pi\varepsilon_0$, ponieważ $\varphi_- \rightarrow -e/4\pi\varepsilon_0 r$.

Rozwiązaniem równania (27) spełniającym warunki brzegowe (1) i (2) jest funkcja

$$\chi(r) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \left[-1 + \left(\frac{r}{a} + 1 \right) e^{-2r/a} \right] . \quad (28)$$

Potencjał pola pochodzącego od ujemnego ładunku ma postać

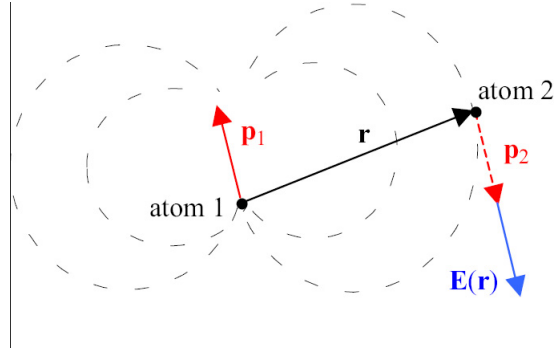
$$\varphi_- = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r} \left[1 - \left(\frac{r}{a} + 1 \right) e^{-2r/a} \right] . \quad (29)$$

Ostatecznie zgodnie z zasadą superpozycji (18) uzyskujemy szukany potencjał w postaci

$$\varphi(r) = \frac{\kappa e}{r} \left(\frac{r}{a} + 1 \right) e^{-2r/a} . \quad (30)$$

Potencjał (30) może być użyty do obliczenia energii potencjalnej cząstki naładowanej, czyli

$$U(r) = q\varphi(r) , \quad (31)$$



gdzie q jest ładunkiem cząstki znajdującej się w polu o potencjale $\varphi(r)$.

Zgodnie z (30) i (31) potencjał wytworzony przez atom wodoru w stanie 1s jest **odpychający dla cząstki o ładunku dodatnim**, czyli np. dla protonu, a **przyciągający dla cząstki o ładunku ujemnym**, czyli np. dla elektronu.

Wynik ten stanowi sugestię, chociaż nie dowód, możliwości powstania stanu związanego jonu H^- .

5 Potencjał van der Waalsa

Rozważmy dwa atomy w odległości r pomiędzy ich jądrami. Zakładamy, że ładunki obu atomów oraz ich średnie elektryczne momenty dipolowe są równe zero. Atomy mogą natomiast posiadać chwilowe elektryczne momenty dipolowe.

Pole elektryczne $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$ wytworzone przez chwilowy dipol elektryczny \mathbf{p}_1 atomu 1 indukuje dipol elektryczny \mathbf{p}_2 na atomie 2, co prowadzi do przyciągającego oddziaływania dipol-dipol.

Przyjmijmy, że w pewnej chwili czasu atom 1 posiada chwilowy elektryczny moment dipolowy \mathbf{p}_1 . Dipol \mathbf{p}_1 wytwarza pole elektryczne $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$ o potencjale

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{\kappa \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad (32)$$

gdzie $\kappa = 1/4\pi\epsilon_0$. Pole elektryczne dipola 1 obliczamy jako gradient potencjału (32)

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi_1, \quad (33)$$

czyli

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = -\kappa \left[\frac{1}{r^3} \nabla(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r} \nabla \left(\frac{1}{r^3} \right) \right]. \quad (34)$$

W wyniku obliczeń dostajemy

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \frac{\kappa}{r^3} [(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}_r - \mathbf{p}_1], \quad (35)$$

gdzie $\mathbf{e}_r = \mathbf{r}/r$ jest wersorem wektora położenia \mathbf{r} .

Pole elektryczne dipola 1 indukuje elektryczny moment dipolowy atomu 2, który jest proporcjonalny do pola indukującego \mathbf{E}_1 , czyli

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \varepsilon_0 \mathbf{E}_1, \quad (36)$$

gdzie α jest **polaryzowalnością atomu**.

Polaryzowalność posiada wymiar $[\alpha] = \text{m}^3$.

Zgodnie z (35)

$$\mathbf{p}_2 = \frac{\alpha \varepsilon_0 \kappa}{r^3} [(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}_r - \mathbf{p}_1]. \quad (37)$$

Energia potencjalna oddziaływania dipola 2 z polem \mathbf{E}_1 wytworzonym przez dipol 1 dana jest wzorem

$$U_{12}(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1. \quad (38)$$

Jest to energia potencjalna oddziaływania dwóch dipoli elektrycznych. Wzór (38) możemy zapisać inaczej jako

$$U_{12}(\mathbf{r}) = -\frac{A}{r^6}, \quad (39)$$

gdzie stała $A > 0$.

W jawnej postaci

$$A = \alpha \varepsilon_0 \kappa^2 [(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}_r - \mathbf{p}_1]^2. \quad (40)$$

Np. dla gazów szlachetnych $A \simeq 10^{-77} \text{Jm}^6$.

Potencjał van der Waalsa wprowadzamy zgodnie z (39) jako

$$\varphi(r) = -\frac{a}{r^6}, \quad (41)$$

gdzie $a = A/|q|$, a q jest ładunkiem.

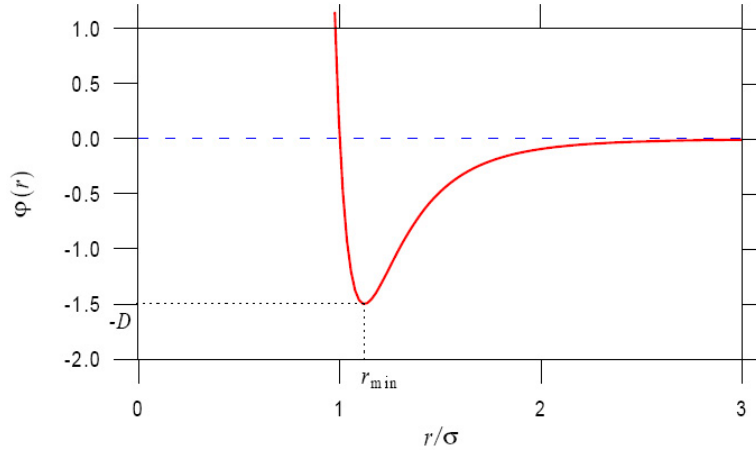
6 Potencjał Lennarda-Jonesa

Potencjał van der Waalsa może stanowić składową przyciągającą potencjału efektywnego, modelującego oddziaływanie pomiędzy neutralnymi atomami (molekułami). Jeżeli do tego potencjału dodamy pewien potencjał odpychający, to otrzymamy potencjał efektywny odpowiedzialny za wiązanie dwóch atomów w molekułę lub dwóch mniejszych molekuł w większą molekułę. Składowa odpychająca potencjału modeluje działanie zakazu Pauli'ego.

Powyższe rozumowanie prowadzi do potencjału Lennarda-Jonesa, który został zdefiniowany jako

$$\varphi(r) = 4D \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (42)$$

Parametry potencjału (42) posiadają następujące wymiary: $[\sigma] = \text{m}$, $[D] = [\text{energia}/\text{ładunek}] = [\text{potencjał}]$. Interpretacja tych parametrów wynika z następujących własności potencjału (42):



- (1) dla $r \rightarrow 0$: $\varphi \rightarrow \infty$,
- (2) dla $r \rightarrow \infty$: $\varphi \rightarrow 0$,
- (3) dla $r = \sigma$: $\varphi = 0$,
- (4) dla $r = r_{min} = 2^{1/6}\sigma \simeq 1.12\sigma$ potencjał przyjmuje minimum o wartości $\varphi_{min} = \varphi(r_{min}) = -D$.

Potencjał Lennarda-Jonesa.

Energia potencjalna oddziaływania dwóch atomów dana jest wzorem

$$U(r) = q\varphi(r) , \quad (43)$$

czyli

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \quad (44)$$

gdzie $\varepsilon = qD$.

Typowe wartości parametrów w (44) są następujące, np. dla argonu $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 10.32 \text{ meV}$.

Jeżeli wprowadzimy tzw. jednostki naturalne (oparte na jednostkach masy m , odległości σ i energii ε), to

$$\varepsilon = m\sigma^2/\tau^2 .$$

Stąd otrzymujemy jednostkę czasu τ , używaną z symulacjach metodami dynamiki molekularnej.

Przykładowo, dla argonu $m = 6.69 \times 10^{-26} \text{ kg}$, a stąd $\tau = 1.82 \times 10^{-12} \text{ s}$.

Dyskusja

- (1) Zależność r^{-6} opisuje przyciąganie pomiędzy dwoma wyindukowanymi dipolami elektrycznymi (oddziaływanie van der Waalsa).

- (2) Zależność r^{-12} została dobrana do zależności r^{-6} jedynie dla wygody rachunków analitycznych. Opisuje ona krótkozasięgowe odpychanie rdzeni atomów lub molekuł, którego głównym źródłem jest zakaz Pauli'ego.
- (3) Potencjał Lennarda-Jonesa posiada charakter krótkozasięgowy.

Ad (3):

Rozważmy przykładowe wartości:

$$U(r = 2.56\sigma) \simeq -1.6 \times 10^{-2}\epsilon$$

$$U(r = 3.36\sigma) \simeq -7.7 \times 10^{-4}\epsilon.$$

Wynika stąd, że w praktycznych zastosowaniach tego potencjału można wprowadzić **promień r_c obcięcia oddziaływania**. Dla $r \geq r_c$ możemy przyjmować, że oddziaływanie znika.

W rachunkach przyjmujemy zwykle

$$r_c = (2.5 - 3.3)\sigma.$$

7 Superpozycja potencjałów Coulomba i Yukawy

Własności jakościowo podobne do potencjału Lennarda-Jonesa posiada potencjał efektywny, będący kombinacją liniową potencjałów Coulomba i Yukawy. Zaletą takiego potencjału jest występowanie znacznie mniejszych co do modułu wykładników potęg, dzięki czemu potencjał ten jest na ogół wolnozmienną funkcją r . Jawną postać tego potencjału jest następująca:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} + \frac{B}{r}e^{-Cr}, \quad (45)$$

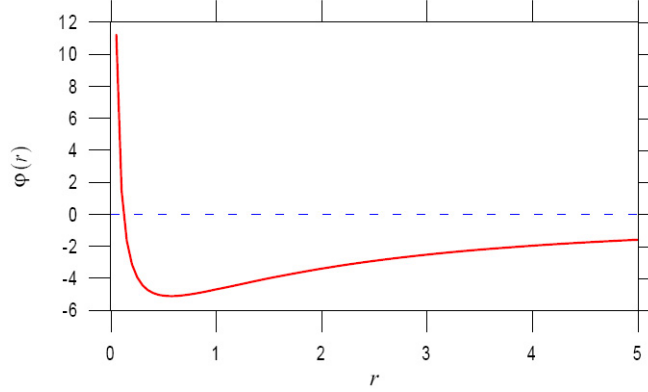
gdzie A jest parametrem sprzężenia pola kulombowskiego, przy czym przyjmujemy zawsze, że $A > 0$, B jest parametrem sprzężenia pola Yukawy, który może przyjmować zarówno dodatnie jak i ujemne wartości, a C jest parametrem ekranowania, który określa zasięg pola Yukawy (długość ekranowania) za pomocą związku $D = 1/C$.

Superpozycja potencjałów Coulomba i Yukawy.

Rozważmy własności potencjału (45) dla $B > |A|$.

- (1) dla $r \rightarrow 0$: $\varphi(r) \rightsquigarrow (B - A)/r \rightarrow \infty$,
- (2) dla $r \rightarrow \infty$: $\varphi(r) \rightsquigarrow -A/r \rightarrow 0$,
- (3) $\varphi(r) = 0$ dla $r_0 = D \ln(B/A)$,
- (4) potencjał przyjmuje minimum dla $r = r_m > r_0$.

Wynika stąd, że dla $B > |A|$ potencjał ten posiada charakter efektywnego potencjału wiążącego.



8 Potencjał Morse'a

Jest to modelowy potencjał wiążący o postaci

$$\varphi(r) = D \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2, \quad (46)$$

przy czym $D > 0$, $\alpha > 0$ i $r_0 > 0$. Dla $r = 0$ przyjmuje wartość

$$\varphi_0 = \varphi(0) = D(1 - e^{\alpha r_0})^2 < D.$$

Dla $r \rightarrow \infty$: $\varphi \rightarrow D$. Potencjał Morse'a posiada minimum dla $r = r_0$ o wartości $\varphi(r_0) = 0$. W otoczeniu minimum

$$\varphi(r \simeq r_0) \simeq D\alpha^2(r - r_0)^2.$$

W potencjale Morse'a (46) można wprowadzić inny poziom odniesienia, a mianowicie wartość potencjału dla $\varphi(r \rightarrow \infty) = D$. Otrzymujemy w ten sposób

$$\tilde{\varphi}(r) = \varphi(r) - D, \quad (47)$$

czyli

$$\tilde{\varphi}(r) = D \left[e^{2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right]. \quad (48)$$

Potencjał Morse'a.

Postać (48) potencjału Morse'a można przekształcić wprowadzając nową zmienną

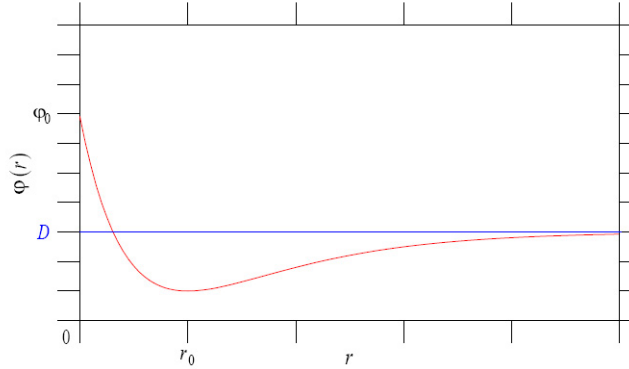
$$y = e^{-\alpha(r-r_0)}, \quad (49)$$

co prowadzi do

$$\tilde{\varphi}(y) = D(y^2 - 2y). \quad (50)$$

Po kolejnej zmianie zmiennej na

$$\eta = y - 1 \quad (51)$$



otrzymujemy

$$\tilde{\varphi}(\eta) = D(\eta^2 - 1). \quad (52)$$

Wynika stąd, że – z dokładnością do stałej – potencjał Morse’a (48) ma postać potencjału jednowymiarowego oscylatora harmonicznego, dla którego równania Newtona i Schrödingera są posiadają rozwiązania analityczne. Jest to jeden z powodów używania potencjału Morse’a.

9 Potencjał Mihalkovica

Na podstawie obliczeń *ab initio* energii całkowitej kryształów metalicznych Marek Mihalkovic (Instytut Fizyki Słowackiej Akademii Nauk, Bratysława) wprowadził potencjały efektywne oddziaływania pomiędzy atomami metali w kwazikryształach i stopach metalicznych.

Postać efektywnej energii potencjalnej oddziaływania atom-atom

$$U(r) = \left(\frac{A}{r}\right)^B + \left(\frac{C}{r}\right)^D \cos(Er + F), \quad (53)$$

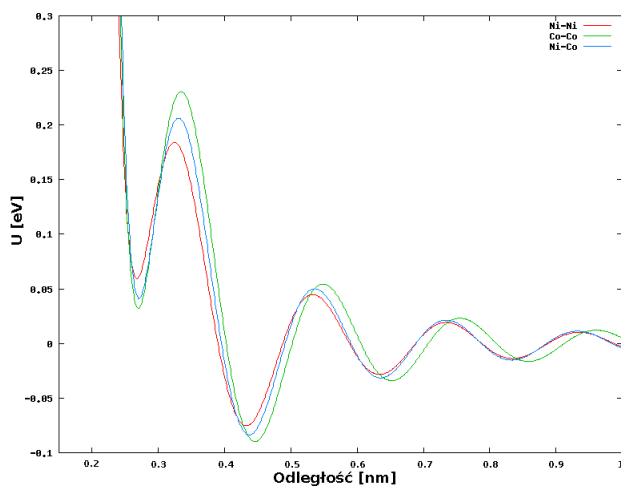
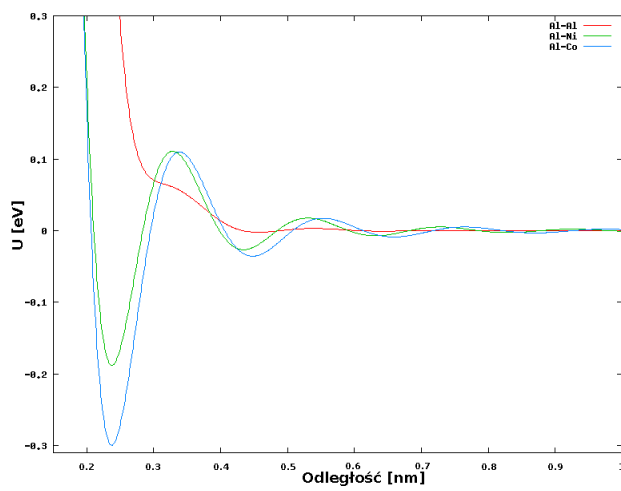
r = odległość pomiędzy jądrami atomów

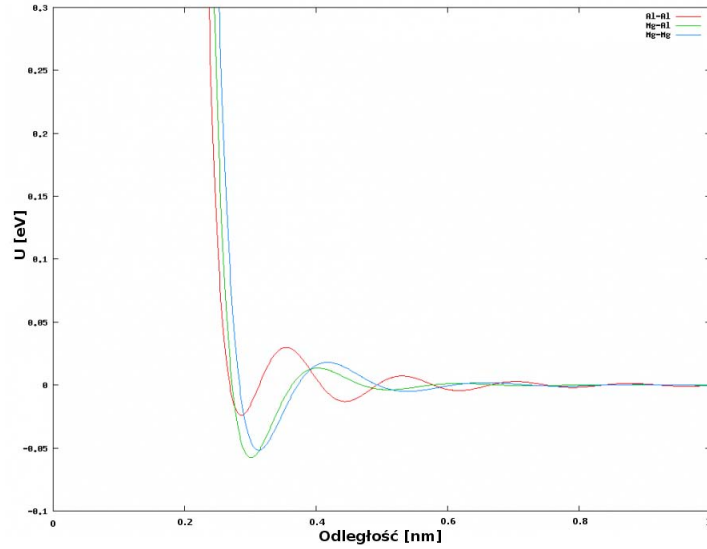
A, B, C, D, E, F = parametry potencjału dopasowane do wyników obliczeń *ab initio*

Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy jądrami atomów dla kwazikryształu AlNiCo.

Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy jądrami atomów dla kwazikryształu AlNiCo.

Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy jądrami atomów dla stopu MgAl.





10 Potencjał Stillingera-Webera

Stillinger i Weber (1985) zaproponowali modelowy potencjał empiryczny do opisu kierunkowych wiązań walencyjnych, które występują np. w kryształach krzemu. Potencjał ten zawiera on składowe dwucząstkową φ_2 i trójcząstkową φ_3 , które można zapisać jako

$$e\varphi_2(\mathbf{r}_{ij}) = \varphi_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (54)$$

oraz

$$e\varphi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3(\mathbf{r}_i/\sigma, \mathbf{r}_j/\sigma, \mathbf{r}_k/\sigma), \quad (55)$$

gdzie $e > 0$ jest ładunkiem elementarnym, σ posiada wymiar długości, a ε ma wymiar energii.

W części dwucząstkowej

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q})e^{(r-a)^{-1}} & \text{dla } r < a \\ 0 & \text{dla } r \geq a \end{cases} \quad (56)$$

przy czym parametry $A, b, p, q, a > 0$. Parametr a jest parametrem obciążenia potencjału.

Przykładowe wartości tych parametrów dla Si:

$$A = 7.05, B = 0.60, p = 4, q = 0, a = 1.80,$$

oraz

$$\sigma = 0.2095 \text{ nm}, \varepsilon = 3.47 \times 10^{-19} \text{ J/para} = 2.166 \text{ eV/para}.$$

W części trójkątowej

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (57)$$

gdzie $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $\theta_{jik} = \angle(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})$ (jest to kąt o wierzchołku w punkcie i), a pozostałe wielkości uzyskujemy przez cykliczną zamianę wskaźników i, j, k .

Funkcja h w części trójkątowej ma postać

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \left[e^{\gamma(r_{ij}-a)^{-1}} + e^{\gamma(r_{ik}-a)^{-1}} \right] \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (58)$$

dla $r_{ij}, r_{ik} < a$, oraz

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = 0 \quad (59)$$

dla innych wartości r_{ij}, r_{ik} .

Można zauważyć, że $\cos \theta_t = -1/3$ odpowiada tzw. **idealnemu kątowi tetraedrycznemu**, który jest w przybliżeniu równy $\theta_t \simeq 109^\circ$.

Przykładowe wartości parametrów potencjału dla Si: $\lambda = 21.0$, $\gamma = 1.20$.