

# 贵金属 Au 冷却过程中结构及 能量变化的分子动力学计算机模拟

齐元华\*, 谷廷坤, 秦敬玉

(山东工业大学 济南 250061)

**摘要:** 通过分子动力学方法,研究了不同冷却速下贵金属 Au 在温度 2000 ~ 300 K 的冷却过程中微观结构的变化特点,结果发现,冷却速度对 Au 的微观结构产生重要影响.采用偶关联函数和键对分析技术对原子局域团簇结构进行分析,并考察了冷却过程中原子势能随温度的变化,比较了 Au 的微观结构转变与能量变化的对应关系,从能量转化的角度对冷却过程中 Au 的结构变化进行了说明.

**关键词:** FS 多体势; 液态金属; 分子动力学模拟; 结晶

**中图分类号:** TG111.4

**文献标识码:** A

## 1 引言

对金属材料微观结构的研究,第一原理的计算只能限于一些简单的系统,而无序体系的短程结构及冷却过程中结构演变信息又很难由实验获得,因此,随着计算机技术的发展,由经验或半经验势出发进行的原子或分子级模拟(即,分子动力学模拟)便成为一种重要手段.近年来,基于分子动力学的模拟方法在材料微观结构的研究上取得了一系列进展<sup>[1-3]</sup>.Au 作为一种重要的贵金属,人们对其固态性质已经进行了多方面的研究,而关于其液态性质的研究却很少,为此本文对液态金属 Au 的冷却、结晶过程进行了分子动力学模拟,并采用偶关联函数<sup>[4]</sup>及 Honeycutt-Anderson (HA) 成键指数方法<sup>[5]</sup>研究了其微观结构的变化规律.

## 2 FS 相互作用势模型

多体势是处理过渡金属的常用模型<sup>[6]</sup>,本文采用其 FS 形式<sup>[7]</sup>.按照 FS 势理论,单一原子系统中某原子  $i$  所具有的能量为:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(R_{ij}) - \left[ \sum_j \Phi(R_{ij}) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中,右面第一项为传统的对势部分,第二项表示电子密度的贡献; $i, j$  为原子序号;  $R_{ij}$  为原子间距;  $V(R_{ij})$  为  $j$  原子对  $i$  原子的对势贡献;  $\Phi(R_{ij})$  为  $j$  原子在  $i$  原子位置处形成的电子云密度.笔者在模拟过程中采用 Ackland 等人拟合得到的函数形式<sup>[8]</sup>:

\* 通讯联系人, Email: qyhzs@dmrns.sdut.edu.cn

$$V(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k H(r_k - R_{ij})(r_k - R_{ij})^3 \quad (2)$$

$$\Phi(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 A_k H(R_k - R_{ij})(R_k - R_{ij})^3 \quad (3)$$

两式中通过函数  $H(X)$  体现势的有效作用范围,  $X > 0$  时,  $H(X) = 1$ , 否则  $H(X) = 0$ .  $R_k$  及  $r_k$  分别为对势及电子云密度的截断距离, 式中各常数势参数取自文献 [8].

### 3 分子动力学模拟技术及分析方法

分子动力学方法就是利用数值积分求解模拟系统内原子的经典运动方程, 给出原子的瞬时速度、位置变化, 通过经典统计方法处理, 获得原子在任意时刻的结构组态、能量变化、热力学性质等信息.

具有确定分子数的某系统中任意分子  $i$  的状态通过相空间坐标  $\{r_i(t), P_i(t)\}$  描述, 采用约束方法进行模拟<sup>[9]</sup>, 分子的运动方程为:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{P_i}{m} \quad (4)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = f - \xi(r_i, p_i)P \quad (5)$$

式中,  $f$  为分子之间的相互作用力;  $\xi(r_i, p_i)$  为摩擦系数.  $f$  及  $\xi(r_i, p_i)$  的表达式为:

$$f = -\nabla E_i \quad (6)$$

$$\xi = \frac{\sum_i p_i f}{\sum_i |p_i|^2} \quad (7)$$

描述液态结构的偶关联函数 (PDF) 定义为:

$$g(r) = \frac{L^3}{N} \left\langle \frac{\bar{n}(r)}{4\pi^2\pi\Delta r} \right\rangle \quad (8)$$

式中,  $L$  为模拟时采用的立方盒子的长度;  $N$  为原子数;  $r$  为半径,  $\Delta r$  为计算步长;  $\bar{n}(r)$  为一个原子外  $r \rightarrow r + \Delta r$  范围内的分子数;  $g(r)$  描述了一个原子周围其它原子按距离的分布情况.

采用键对分析技术<sup>[9]</sup> 描述系统中局域团簇的结构特征. 键对分析技术采用 HA 指数  $ijkl$  描述原子间键和局域结构类型.  $i$  表示原子键对所属类型, 若彼此为近邻则  $i = 1$ , 否则  $i = 2$ ;  $j$  表示原子键对近邻成键数;  $k$  表示这些近邻的原子中彼此成键的数目. 对某些结构组态来说, 还不能用  $ijk$  唯一标识, 因此引入第四个参数  $l$  加以区分.

分子动力学模拟在 500 个粒子的立方元胞中进行, 模拟采用周期性边界条件. 首先将 500 个原子随机放置于一立方元胞中, 并按照 2000 K 下的 Maxwell 速度分布随机赋予每个原子速度值, 先模拟时间步长为  $5 \times 10^{-15}$  s 等温过程, 让系统弛豫 8000 步得到平衡液态, 然后, 通过衰减法分别以  $8 \times 10^{13}$ 、 $4 \times 10^{13}$ 、 $4 \times 10^{12}$  K/s 的降温速度让系统从 2000 K 冷却到 300 K, 每冷却 200 K 记录一次构型, 计算对应各个构型的偶关联函数, 通过 HA 指数统计法计算各不同温度下原子间键合类型及指数, 采用 20 个不同构型平均结果.

## 4 结果与讨论

### 4.1 偶关联函数与有序性分析

由图 1a 可以看出, 在温度从 2000 ~ 300 K 的变化过程中, 偶关联函数的第一峰逐渐变高, 表明每个原子第一近邻原子的数目越来越多, 相邻原子成键的几率越来越大, 金属 Au 原子的短程有序度逐渐提高。到 300 K 时, 偶关联函数发生劈裂, 表明非晶固体的形成。

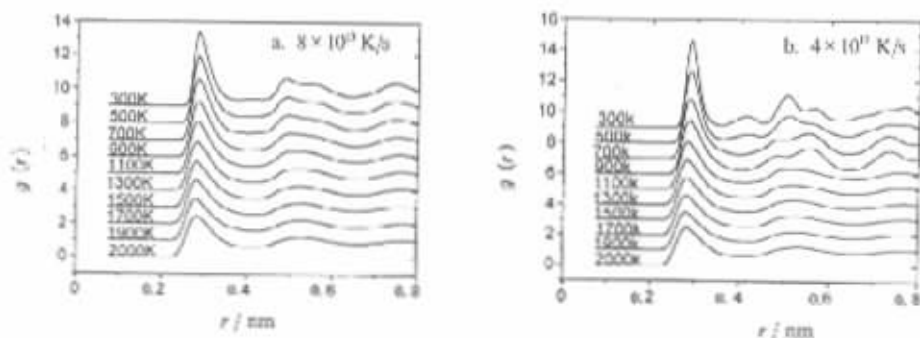


图 1 不同冷速时 Au 各温度下偶关联函数

Fig. 1 The pair distribution function at different temperatures by different cooling rate

同图 1a 相比, 图 1b 中 2000 K 及 300 K 下函数第一峰的变化更大, 表明该冷却速度下, 随温度的降低, Au 原子的有序度得到进一步加强, 到 500 K 时, 曲线第一峰与第二峰之间出现小峰, 这说明原子的有序度已达某种程度, 可能标志着系统已接近晶体构型。图 2 为该冷速各温

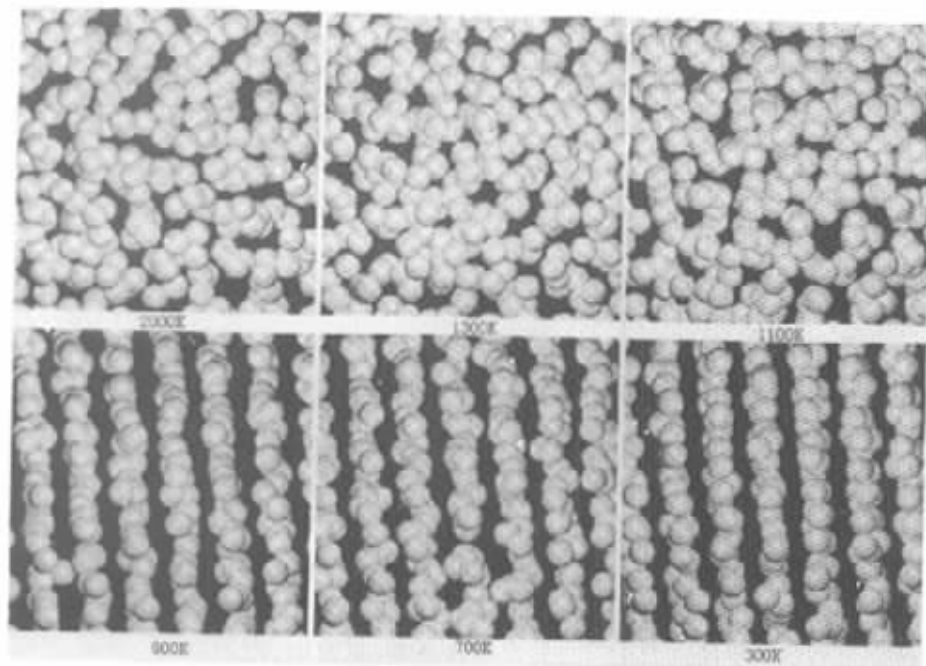


图 2 冷速  $4 \times 10^{11}$  K/s 时 500 个 Au 原子各温度的计算机模拟构型 (局部)

Fig. 2 The simulative mould of 500 atom of Au at different temperature by the cooling rate of  $4 \times 10^{11}$  K/s

度下 Au 原子的模拟结构图, 该图清晰的显示了模拟过程中原子结构的变化, 2000 ~ 1100 K 为液态, 原子有序度较低, 结构转变较为缓慢, 而在 1100 ~ 900 K 有序度变化较为剧烈, 在 900 ~ 300 K 为固态, 有序度较大, 成典型的晶体结构。这表明慢冷有利于金属的结晶。

#### 4.2 键对分析

图 3 为模拟过程的三种冷却速度下各种键对的变化规律。在冷速  $8 \times 10^{13}$  K/s 的快冷过程中, 随温度的降低, 表征甘面体结构的 1551 键对、表征 bcc 结构的 1661 和 1441 键对首先出现上升趋势, 在 700 K 左右, 随 Au 的凝固而逐渐降低。这表明液态和固态的 Au 原子间, 甘面体及 bcc 结构具有不同的变化规律, 体现了液态和固态 Au 微观结构的本质差异。表征 fcc 结构的 1421 键对、hcp 结构的 1422 键对比率在快冷过程中缓慢升高, 说明快冷过程中这两种结构得到了加强。

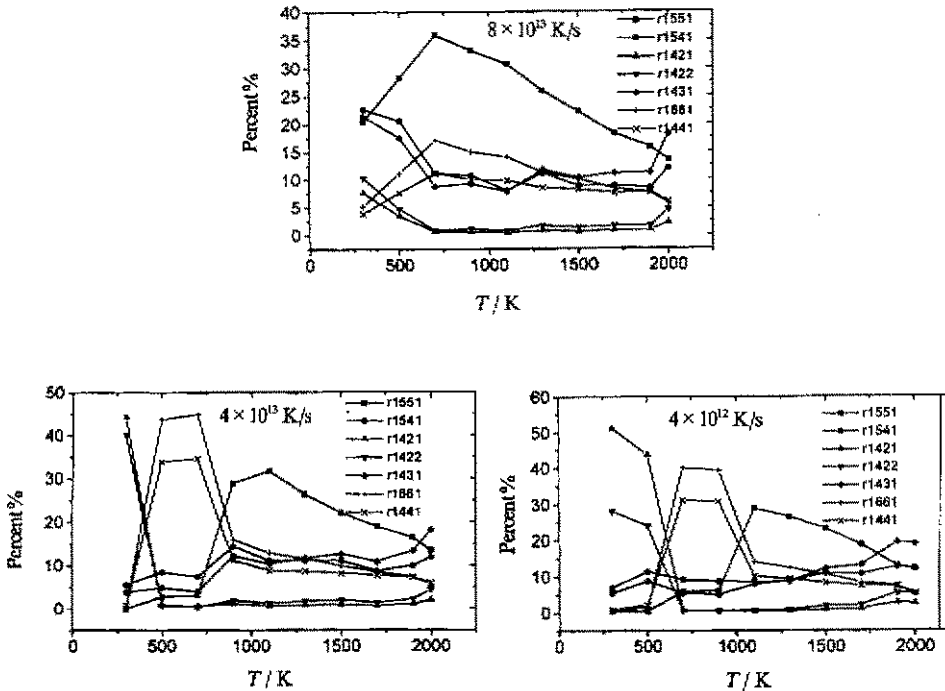


图 3 不同冷却速度时各温度下 Au 的键对比例

Fig. 3 The rate of bonded pairs at different temperature by different cooling rate

冷速  $4 \times 10^{13}$ 、 $4 \times 10^{12}$  K/s 的冷却过程中, Au 结构的变化表现出与冷速  $8 \times 10^{13}$  K/s 完全不同的特点: 表征一定程度无序性的 1431、1541 键对比率逐渐减少, 到 300 K 时已降至 10% 以下, 而表征 fcc 结构的 1421 键对及表征 hcp 结构的 1422 键对 300 K 时比率已达 80% 以上, 这表明 300 K 时有序度已非常高, 此时 Au 已呈晶态结构。1661 和 1441 键对在冷却过程中首先缓慢变化, 然后迅速升高, 接着又急剧下降, 至 300 K 时完全消失。而 1421、1422 键对却表现了相反的变化规律, 当 1661 和 1441 键对比率升高时, 1421、1422 键对呈现下降趋势, 而伴随着 1661 和 1441 键对的急剧下降, 1421、1422 比率迅速升高, 这表明, 模拟的 Au 结晶过程伴随着 1421、1422 键对与 1661 和 1441 键对的转换: 冷却过程中 Au 将首先形成 bcc 结构, 随着温度的降低和体积的减小, 发生由 bcc 结构向 fcc、hcp 结构转化的现象。  $4 \times 10^{13}$ 、 $4 \times 10^{12}$  K/s 两种冷速

下的键对变化表现出很好的相似性,但又有一些差异,这说明,结晶过程中结构变化存在本质上共同之处,但又受冷却条件的影响。 $4 \times 10^{13}$  K/s 下 1661 和 1441 键对与 1421、1422 键对的转换发生在 500 K 左右,而  $4 \times 10^{12}$  K/s 下的这种转变在 700 K 时便开始上升,这说明在结晶过程中,慢冷有利于 fcc、hcp 结构的形成和保持。 $4 \times 10^{13}$  K/s 下 1421、1422 键对在 300K 时比率分别为 44.2% 和 40.2%,而  $4 \times 10^{12}$  K/s 下的对应值为 51.2% 和 28.1%,这说明冷却速度越慢,晶体中 fcc 结构越占优势,这与准静冷却过程 Au 形成 fcc 晶体的事实是相符合的。

#### 4.3 冷却过程中的能量变化

金属 Au 冷却过程中的结构转变与能量变化是密不可分的,图 4 描述了  $8 \times 10^{13}$ 、 $4 \times 10^{12}$  K/s 下 Au 原子的平均势能随温度的变化率  $dE_p/dT$  在冷却过程中的变化,可以看出两种冷却速度下的势能梯度存在不同的变化特点,由此可以形成液态金属冷却过程中结构及能量变化的一幅物理图像:在液态金属的冷却过程中,由于动能、势能的变化,导致了系统结构的变化。随着系统温度的降低,原子热运动的速度逐渐减小,平均运动能变小,在碰撞过程中原子将更容易与其它原子相结合,因而成键几率逐渐提高,有序度逐渐加强,系统冷却速度的降低延长了原子结合的时间,增加了成键几率。同时,系统体积的缩小及原子不停的无规则热运动使各原子间相对位置不断变化,其势能随之发生变化。温度和体积变化到凝固点时,势能变化最大。冷却速度越慢,各温度下系统的有序度越大。当冷却速度降低到使凝固点处系统的有序度达到某种程度时(其特征有待于进一步研究),系统温度、体积的继续变化将导致势能的急剧变化,冷速越慢,势能变化越剧烈,势能的剧变将引起系统内局域团簇结构的重建:有些团簇因能量的突然变化而崩溃,这些崩溃团簇的原子处于极不稳定的能量状态,会在很短的时间内重新组合,形成新的构型,以保持最低的能量和稳定的状态。这表现为键对的迅速转变,有些键型会迅速消失,而另外一些键型的比例会迅速增大,于是冷却过程中晶态出现。不同的冷却条件有时会导致不同的晶体结构。

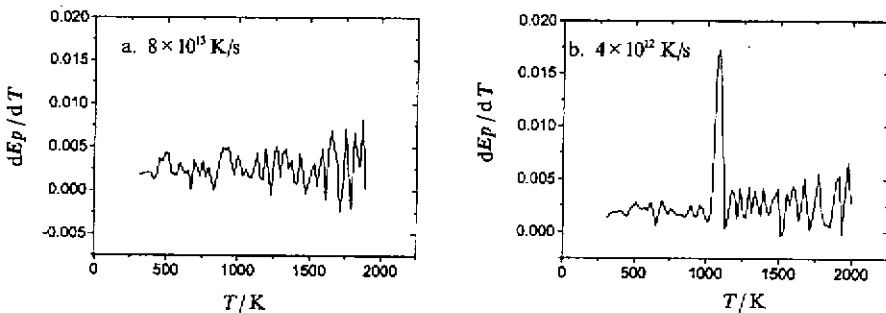


图 4 不同冷速时 Au 原子势能梯度  $dE_p/dT$  随温度的变化

Fig. 4 The variation of the grade of potential energy with the temperature by different cooling rate

## 5 结论

FS 多体势模型可以较好地描述液态 Au 结晶过程的结构变化特性,分子动力学模拟 Au 的结晶过程中会出现局域团簇结构重组现象:表征 bcc 结构的 1661 和 1421 键对在结晶过程及结晶后出现向 1421、1422 结构转化,形成 fcc、hcp 占优的晶体。慢冷利于 Au fcc 结构晶体形成。

## 参 考 文 献

- [1] Allen M P, Tildesley D. *Computer Simulation of Liquid*, Oxford, Clardon Press, 1987
- [2] Fincham D, Heyes D M. *Adv. Chem. Phys.*, 1985, **63**: 493
- [3] James H R, Smith J R, Guinea F, *et al.* . *Phys. Rev.* , 1984, **B29**: 2963
- [4] Sangster M J L, Dixon M. *Adv. Phys.* , 1976, **25**: 247
- [5] Honeycutt J D. *J. Phys. Chem.* , 1987, **91**: 4956
- [6] Fimmis M W, Sinclair J E. *Phil. MAu A.* , 1984, **50**: 45
- [7] Daw M S, Basker M I. *Phys. Rev.* , 1984, **B29**: 6443
- [8] Acland G J, Vitek V. *Phys. Rev.* , 1990, **B41**: 10324
- [9] Abrahm F F. *Adv. Phys.* , 1986, **35**: 1

## Molecular Dynamics Simulations of the Variation of Structure and Energy in the Solidification of Liquid Au

Qi Yuanhua\*, Gu Tingkun, Qin Jingyu

(Shandong University of Technology, Jinan 250061)

**Abstract** By means of molecular dynamics simulation technique, the solidification processes of Au under different cooling velocity has been studied. It has been concluded that the cooling velocity is critical to the structure of Au. With pair distribution function and pairs analysis method, the local symmetry of molecular-cluster has been analyzed. The variations of potential energy with the temperature and the relationship between the energy and the structure of molecular-cluster have also been studied. From the eye of the variation of energy, the conclusion has been discussed.

**Key words** F-S N-body potential, Liquid metal, Molecular dynamics simulation, Crystallization

\* To whom correspondence should be addressed.