

1003 - 7713/2000/05 - 0544 - 07

金属 Cu 熔化结晶过程的分子动力学模拟*

王 丽** , 边秀房 , 李 辉

(山东大学材料液态结构及遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 采用常温、常压分子动力学模拟技术, 研究了在周期性边界条件下, 由 864 个 Cu 原子构成的模型系统的熔化、结晶过程。原子间相互作用势采用 EAM 势。模拟结果表明: 在连续升温过程中, 金属 Cu 在 1520 K 熔化, 以不同的冷速进行冷却, 在较慢冷却条件下, 液态 Cu 在 1010 K 结晶, 当冷速较快时, 液态 Cu 形成非晶态。分析了升降温过程中熔体偶分布函数、原子体积、能量、MSD 随温度的变化特征。

关键词: 分子动力学模拟; EAM 作用势; 熔化过程; 结晶过程; 液态金属

中图分类号: O522.1 文献标识码: A

1 前 言

从本世纪 50 年代, Alder 和 Wainwright 率先开展了液态体系结晶的分子动力学模拟这一工作以来, 在金属的熔化、结晶方面的模拟尽管有所报道, 但这方面的进展还是相当缓慢的^[1-4]。主要有两方面的原因: 一是受过去几十年计算机发展的制约, 使得我们不能大量增加模拟粒子总数, 使其更接近真实系统; 二是受原子间相互作用势发展的制约, 到目前为止, 人们不能对每种液态体系都给出明确的解析势。

随着计算机计算能力的不断提高, 计算机模拟技术已经发展成为研究液态结构信息的重要手段, 描述金属体系的经验、半经验多体势也有了很大发展。Johnson 等人的 EAM (embedded atom method) 方法^[5]已广泛应用于材料科学的各个领域, 但有关液态的报道很少。本文将采用 EAM 和分子动力学方法来研究金属 Cu 的熔化及液态 Cu 在不同冷却速度下的晶化行为。

2 原子间相互作用势

原子间相互作用势是分子动力学模拟的基础, 近年来发展的经验、半经验的多体势如 EAM、TB、FS 势等在描绘金属的结构、热力学性质等方面由于其精度高而得到广泛认可, 本文将采用镶嵌原子法, 来研究金属 Cu 的熔化、结晶行为。

根据 EAM 势, N 个原子体系的总能量可表示成偶势与镶嵌原子能之和, 如下所示:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \varphi(r) \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r)$$

式中, ρ_i 是 i 处的电子密度; $f_j(r)$ 为原子周围第 j 个原子贡献的电子密度; r 为原子间距离; $F(\rho_i)$ 为 i 原子的镶嵌能, 这一项包含了多体效应; $\varphi(r)$ 为传统的偶势。关于镶嵌能、电子密度和两体势的确定方法及势函数中参数的选择见文献^[6]。

* 山东省自然科学基金资助项目 (Z99F01)。

** 通讯联系人, E-mail: wlhxf@sohu.com

收稿日期: 1999-11-15; 修回日期: 2000-04-24。

3 分子动力学模拟的基本过程

本文的研究对象是一个施加周期性边界条件的立方元胞中的 864 个 Cu 粒子,模拟在 101 Pa 下进行,时间步长取为 5 fs,小于原子的振动周期,采用 Anderson^[7]的常压方法来控制体系的压力;用速度标定法^[8]控制系统温度。首先在 600 K 下运行 5000 个时间步长,然后持续升温,隔一定时间记录体系的构型,每一构型弛豫 5000 个步长,直至温度升到 2000 K;再以冷速分别为 4×10^{11} 、 4×10^{13} K/s 进行冷却,在冷却过程中,每隔一定时间步记录体系的构型。

4 结构参数的计算

4.1 偶分布函数

偶分布函数是反映液态金属结构特征的一个重要的形态谱参数,其定义为

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{l^3}{n_{\alpha}n_{\beta}} \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_{\alpha}} n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right)$$

式中 $n_{i\beta}$ 为以第 i 个粒子为中心、在半径为 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳内找到 β 粒子的质心数; l 为模拟单胞的边长; \cdot 表示 MD 平均。它反映了以一个粒子为中心,在半径为 r 处发现另一个粒子的几率。

4.2 模拟元胞的体积

在常温常压的模拟条件下,体系元胞的形状大小要发生变化以维持内压与外界给定压力的平衡。元胞的体积随温度的变化而变化。当发生液固转变时,一般情形下,元胞的体积会急剧减少。

4.3 原子的平均内能

体系的内能由动能和势能两部分组成,原子的动能是根据原子间相互作用的势能函数,计算出作用在每个原子上的力,通过求解牛顿运动方程得到每个原子的速度,进而求得体系的动能。原子的平均内能同元胞的体积变化相类似,也是温度的函数。

4.4 均方位移

均方位移(MSD)定义为:

$$r^2(t) = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right)$$

$r_i(0)$ 为原子在 0 时刻的位移; $r_i(t)$ 为原子 i 在时刻 t 的位移。均方位移随时间的变化用来表征液态金属原子的扩散行为。它与扩散系数存在如下关系

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{r^2} = c + 6Dt$$

式中 c 为常数; D 为扩散系数。

5 结果与讨论

5.1 加热熔化过程

体系的最初构型采用 fcc 结构,速度按给定温度的 Maxwell-Boltzmann 分布给出,首先确定体系达到平衡态所需的时间步。图 1 为 1300 K 下体系能量随时间步的变化关系。可见,当体系在 2000 步左右已完全达到平衡态。故体系的能量、体积、偶分布函数取该温度下

30005000步的平均值。模拟中整个升温过程如图 2 所示。从 1100 K 开始,每运行 5000 个步长,使温度升高 100 K,直至 1300 K,然后每次增加 50 K,直至 1550 K,最后每次升温 10 K,直至熔化为止。这样做的目的是为了更好地了解确定熔化温度。

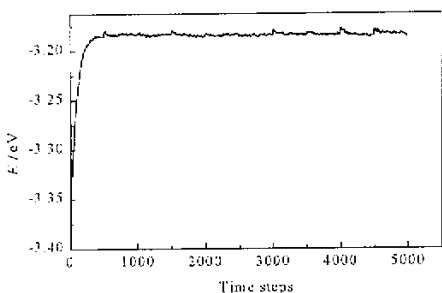


图 1 体系能量随时间步长的变化关系

Fig. 1 The relationship of internal energy versus the time steps

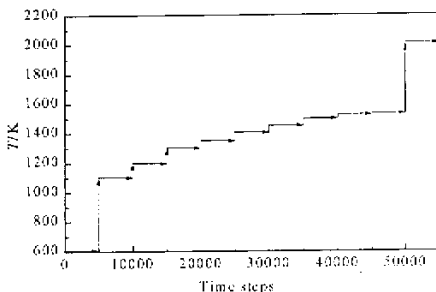


图 2 升温过程温度变化图

Fig. 2 Schematic explanation of heating process

体系在升温过程中的偶分布函数如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随温度升高, $g(r)$ 的第一峰逐渐降低,第二峰的变化不十分明显,但也有减少的趋势,这说明随着温度的升高,Cu 的有序度逐渐下降,无序度不断增强。

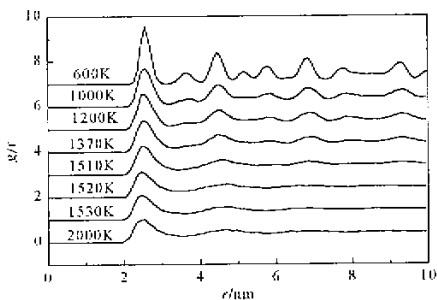


图 3 升温过程偶分布函数曲线

Fig. 3 The Pair correlation function curves during heating process

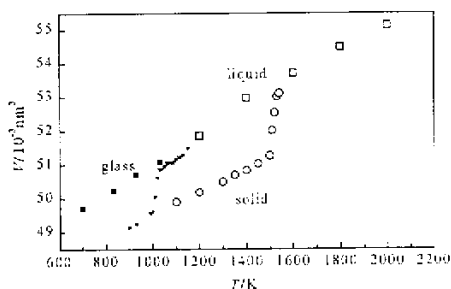


图 4 熔化、凝固过程体积随温度的变化

Fig. 4 Volume vs temperature for crystals and liquid, cooling - crystallization process, the formation process of glass state

体系在升温过程体积随温度变化的关系如图 4 中的空心圆点所示;可以看到在温度低于 1510 K 时,体积随温度升高呈线性增加,当温度升为 1520 K 时,体积突然大幅度增大。图 5 描述在温度由 1510 K 升至 1520 K 体系体积、能量随时间步长的变化情况。在 $t = 5000$ 步时,体系温度由 1510 K 转变为 1520 K,温度的变化,导致体积、能量突然增加,从 V_t 、 E_t 曲线中可以看出,当温度升至 1520 K 后,大约过了 3000 步以后,体积、能量突然大幅度增加,直至 5000 步左右趋于稳定。这里存在一个问题:体积、能量的突增,是否一定是体系熔化成液态,而不是发生某种固态相变,判断体系是否处于液态的标志是看体系是否具有流动性。图 6 是温度由 1510 K 升至 1520 K 体系的均方位移随时间的变化。

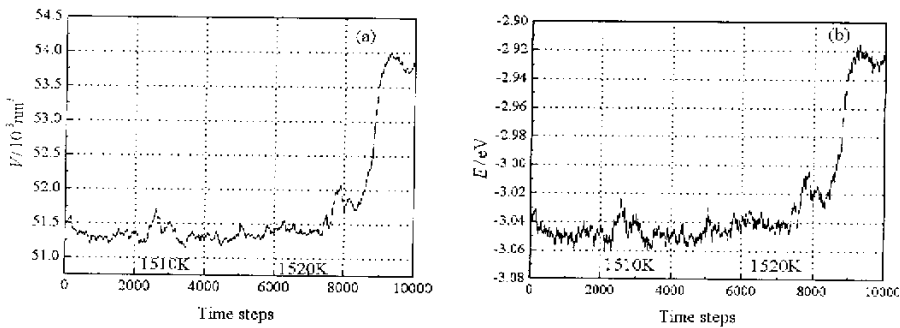


图 5 温度由 1510 K 向 1520 K 转变过程中体积 (a)、能量 (b) 与时间步长的关系

Fig. 5 Volume, energy vs time steps after the switching of temperature from 1510 K to 1520 K

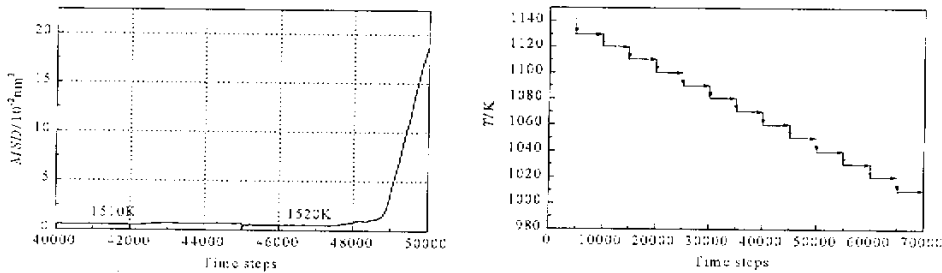


图 6 $T=1510/1520 \text{ K}$ 的均方位移

图 7 降温过程温度的变化

Fig. 6 Mean square displacement at $T=1510/1520 \text{ K}$

Fig. 7 The change of temperature during cooling process

在 0~5000 步时 ($T=1510 \text{ K}$) MSD 几乎为 0, 说明其没有流动性; 在 8000 步以后 ($T=1520 \text{ K}$) MSD 随时间呈线性增加。从该直线的斜率可估算出其扩散系数为 $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 与 Cu 在熔点处的扩散系数实验值 $3.97 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[9] 相近, 故可以判断此时体系已处于液态的无序结构, 熔化温度为 1520 K。与实验测得 Cu 的熔点 1360 K 也很接近, 误差仅约 10%。模拟与实测熔点有一定偏差在分子动力学模拟中是比较普遍的。如 Shuichi 计算 Ar 的熔化温度为 110 K^[10], 而实验测得值为 84 K; Janusz 在 Ag、Au、Cu、Ni 的热力学计算中^[11], 其计算熔点要比实际熔点高许多。这与模拟体系有限的粒子个数、三维周期性边界条件和近似的相互作用势有关。文献^[12]曾进行较为复杂的计算, 如考虑表面能、晶界等因素, 使模拟得到的熔化温度降低。

5.2 较慢冷速下的结晶形核过程

这一部分将讨论液态 Cu 在较慢冷速下的结晶情况, 选择 2000 K 作为体系的初始构型, 实际上, 只要我们所选择的温度足够高, 那么随后的冷却过程与所选择的最初构型无关。图 4 空心方框描述冷却过程体积的变化。在 1130 2000 K, 无论体系的最初构型、冷却速度如何, 冷却曲线是相同的, 也就是说, 在这一区域里, 不管选择哪一温度的构型作为最初构型, 也不管是快冷还是慢冷, V_t 的关系曲线是可以再现的。这表明在 1130 K 以上, 体系仍处于平衡液态。当温度低于 1130 K 时, 体系的凝固将取决于冷却速度, 当冷速较慢时将形成晶态; 冷速较快时

将形成非晶。为了实现较慢的冷速,首先每 5000 步降低 10 K,则冷速为 $10/5000$ time steps = 4×10^{11} K/s,图 7 描述了整个冷却过程。

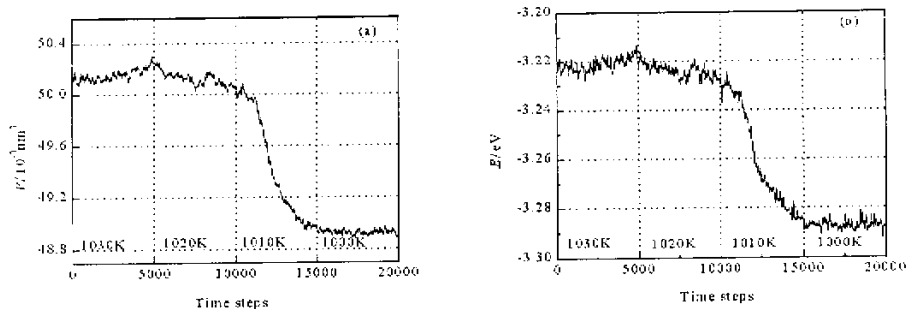


图 8 体积(a)能量(b)与时间步长的关系(每 5000 步,温度降低 10 K)

Fig. 8 Volume (a) energy (b) vs time steps

Temperature is reduced with a step of 10 K during each time interval of 5000 time steps

体积随温度的变化如图 4 中的实心三角所示。在 11301030 K 内,体积随温度的变化并不明显,当温度低于 1030 K 后,体积突然大幅度减少。体积、能量与时间步的关系如图 8 所示。体积在 1020 K 开始减少,至 1000 K 收缩完毕,能量的变化与体积相类似。对应的 MSD 如图 9 所示。从图 9 中很清楚地看到,MSD 的斜率随着温度的降低而减小,在 $T = 1010$ K 时几乎为零,说明体系已经结晶。

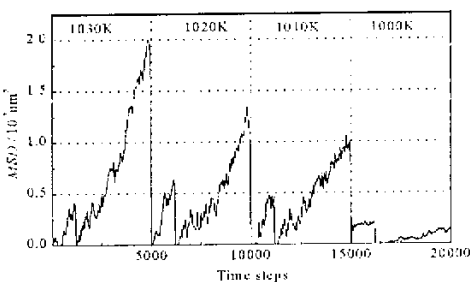


图 9 降温过程 MSD 的变化

Fig. 9 Mean square displacements of atomic positions for the same process as described in Figure 7

实际上,1010 K 并非绝对的结晶温度。在略高温下即 1020、1030 K,放长弛豫时间,同样也观察到结晶,如图 10 所示。

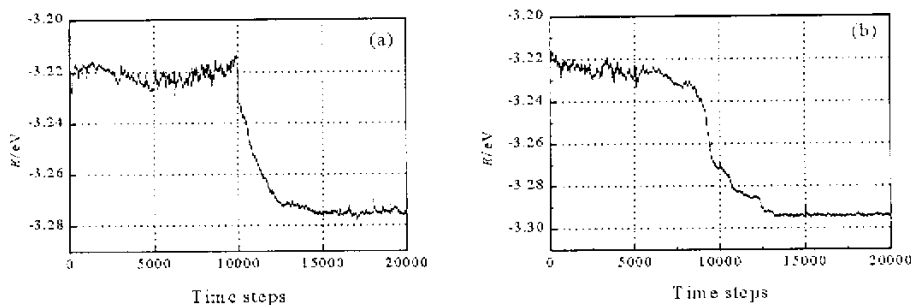


图 10 在 1030 K (a)和 1020 K 温度下(b)弛豫 20000 个时间步长能量随时间的变化

Fig. 10 Internal energy vs time steps at (a) $T = 1030$ K and (b) $T = 1020$ K (20000 time steps)

但温度高于 1130 K 时,弛豫的结果就不同了。在 1130 K 进行了 12×10^4 步的弛豫 (600 ps) 并没有观察到液体的结晶。这样在温度低于 1130 K 以后才能观察到整个结晶过程。从图 4 中还可以看到,冷却过程与熔化过程相类似,都存在较大的温度滞后现象。

5.3 在较快冷速下非晶形成过程

结晶过程冷却速率为 4×10^{11} K/s,这一冷速比实际液 Cu 在实验室条件下的冷速要高许多,这表明即使冷速达到 4×10^{11} K/s,液态 Cu 也有可能结晶。也就是说,要形成非晶,冷速至少要超过 4×10^{11} K/s。

在冷速为 4×10^{13} K/s 的冷却条件下,从 1130 K 开始降温,其体积与温度的变化关系如图 4 中的实心方框所示,同慢冷条件下体积与温度的变化关系不一样,其体积如同在液态条件下类似,即随着温度的降低,体积均匀地减少,整个冷却曲线没有拐点。图 11 为其降温过程的偶分布函数曲线,在温度降低过程中,第二峰发生劈裂,这也是非晶形成的典型特征。图 12 给出了偶分布函数第一个极小值 g_{\min} 与第一个极大值 g_{\max} 之比 g_{\min}/g_{\max} 随温度的变化关系。两种斜率不同的直线的交点是是非晶转变温度 T_g ,约 800 K。说明在冷速为 4×10^{13} K/s 的条件下,液态 Cu 有可能形成非晶。

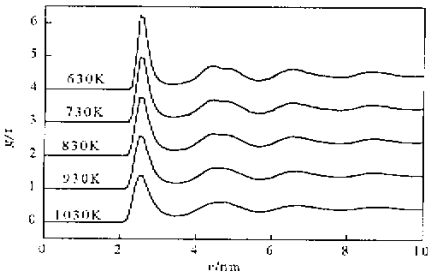


图 11 快速冷却条件下 g/r 曲线
Fig. 11 The g/r curves at rapid cooling

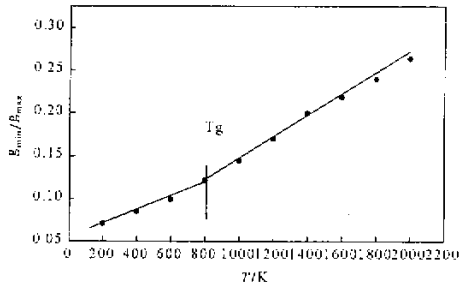


图 12 快速冷却条件下 g_{\min}/g_{\max} 随温度的变化
Fig. 12 The ratio of g_{\min}/g_{\max} vs temperature with high cooling speed

6 结 论

1. 在对金属 Cu 加热 - 冷却过程的给定模拟条件下,得到熔化温度为 1520 K,结晶温度为 1010 K,其加热和冷却过程存在很大的温度滞后现象。
2. 液态 Cu 在冷却过程中,当温度高于 1130 K 时,冷却过程对随后的结晶行为并没有多大的影响,不同的冷却速率具有相同的冷却曲线,说明体系在该温度下处于一种平衡的液态。
3. 当温度低于 1130 K 以后,结晶行为与冷却速率有关,模拟中观察到当冷速较慢时,形成晶体,而冷速较快时,形成非晶,非晶形成温度约 800 K。
4. 液态 Cu 的结晶温度并非一定是 1020 K,结晶温度与冷却速度有很大关系。如图 10 所示,冷却速度越低,则结晶温度就越高。

参 考 文 献

- [1] Daw s , Baskes M I. *Phys. Rev.* , 1984 , **B29** : 6443
- [2] Foiles M. *Phys. Rev.* , 1985 , **B32** : 3409
- [3] Foiles M , Baskes M I , Daw M. *Phys. Rev.* , 1986 , **B33** : 7983
- [4] Daw M S , Baskes M I. *Phys. Rev. Lett.* , 1983 , **50** : 1285
- [5] Johnson R A. *Phys. Rev.* , 1988 , **B37** : 3927
- [6] Johnson R. A. *Phys. Rev.* , 1989 , **B39** : 17
- [7] Andsenerd. J. *Phys. Conders. Matter.* , 1989 , **1** : 9985
- [8] Dana J , Honeycut , Anderse Hans C. *J. Phys.* , 1988 , **F18** : 309
- [9] Takamichi , Rodericd I L. Guthrie , *The Property of Liquid Metals* , Clarendon Press , Oxford. 1993 : 34
- [10] Shuichi N , Fumiko Y. *J. Chem. Phys.* , 1986 , **84** : 1803
- [11] Janusz M , Holender. *Phys. Rev.* , 1990 , **B41** : 8054
- [12] Lutsko J F , Wolf D , Phillpot S R. *Phys. Rev.* , 1989 , **B40** : 2841

Molecular Dynamics Simulation of Metal Cu During Melting and Crystallizing Process^{*}

Wang Li^{**} , Bian Xiufang , Li Hui

(*State Education Department Key Laboratory of Liquid Structure of Material and Heredity ,
Shandong University , Jinan 250061*)

Abstract By means of constant – temperature , constant – pressure molecular dynamics simulation technique , the melting , process of the model system made of 864 Cu particles has been studied with the period boundary condition. The atoms interact via EAM potential function. In the heating process , the Cu system become the liquid at 1520K. The two different cooling rates were adopted in the simulations , and the system became its crystalline state with the relatively slow cooling rate , while the glass transition of Cu system was performed with the relatively rapid cooling rate. The change of pair correction function , volume of atom , internal energy , and MSD were also studied with the heating and cooling process.

Key words Molecular dynamics simulation , EAM potential function , Heating process , Cooling process , Liquid metal

* Project supported by Shandong province Natural Science Foundation (Z99F01).

** To whom correspondence should be addressed.