

1003 - 7713/2001/06 - 0669 - 6

# 耐蚀合金 Au<sub>3</sub>Cu 高温冷却过程中 能量及结构转变的分子动力学模拟

张长桥\*

(山东大学化学与化工学院, 济南 250061)

**摘要:** 用分子动力学模拟方法对液态 Au<sub>3</sub>Cu 冷却过程进行了研究,考察了不同冷却速度下 Au<sub>3</sub>Cu 结构变化特点,原子间相互作用势采用 F-S 多体势,结构分析采用键取向序和对分析技术。计算结果表明,冷却速度对液态 Au<sub>3</sub>Cu 能量及结构转变有重要影响,给出了不同冷却速度下液态 Au<sub>3</sub>Cu 结构转变的微观信息。

**关键词:** F-S 多体势;液态金属;分子动力学模拟

**中图分类号:** TG111.4 **文献标识码:** A

## 1 引言

液态金属高温特性及快速凝固过程中结构演变特性已日渐为人们所认识,大量实验表明金属材料的宏观性质主要由其微观结构决定,微观结构又主要由凝固前的熔态母体的结构及冷却速率决定,而其耐蚀性更是如此,无序体系的短程结构及冷却过程中结构演变信息很难由实验获得,随着计算机技术的发展,分子动力学模拟成为了解这些微观信息的重要手段,取得了一系列进展<sup>[1-3]</sup>。

近年来,人们对贵金属 Cu、Au 冷却过程微观结构的变化作了大量的研究<sup>[4-7]</sup>,并得出一些有意义的结果,但对合金 Au<sub>3</sub>Cu 的研究却仅限于固态,为此我们对液态金属 Au<sub>3</sub>Cu 的凝固过程进行了分子动力学模拟,并在 Honeycutt—Anderson(HA)成键指数<sup>[8]</sup>的基础上研究了 Au<sub>3</sub>Cu 冷却过程中微观结构的变化规律。

## 2 原子间相互作用势模型

多体势是处理过渡金属的一种常用模型<sup>[9]</sup>,本文采用其 FS 形式。按照 FS 多体势理论,对于由  $N$  个原子组成的系统(本文中  $N$  为 500),其总能量可表示为:

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V_{ij}(R_{ij}) - \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi_j(R_{ij}) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式(1)右边第一项为传统对势部分,第二项为电子密度的贡献, $i$ 、 $j$  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。模拟过程中采用 Acland 等人拟合得到的函数形式:

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

\* 通讯联系人, Email: chenfuz@sdu.edu.cn

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

$$V_{AB}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^3 a_k^{AB} H(r_k^{AB} - R_{ij}) \chi(r_k^{AB} - R_{ij})^3 \quad (4)$$

$$\Phi_{AB}(R_{ij}) = \sqrt{\Phi_{AA}(R_{ij})\Phi_{BB}(R_{ij})} \quad (5)$$

(2)(5)式中  $A$ 、 $B$  分别表示两种不同类型的原子。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  $r_k$  分别表示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 [9]。

### 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。

描述液态结构的偶关联函数 (PDF) 定义为:

$$g(r) = \frac{L^3}{N} \frac{\bar{n}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (6)$$

式(6)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;  $\bar{n}(r)$  表示一个原子外  $r \rightarrow r + \Delta r$  范围内的分子数;  $g(r)$  描述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>[10]</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。  $i$  为原子键对所属类型, 若彼此为近邻则  $i = 1$ , 否则  $i = 2$ ;  $j$  为原子键对近邻成键数;  $k$  为这些近邻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 ( $l$  序号) 加以区分。

## 4 结果与讨论

### 4.1 偶关联函数与有序性分析

由图 1 可以看出, 两种不同的冷却速度下, 在温度从 2000300 K 的变化过程中,  $Au_3Cu$  的各类偶关联函数的第一峰都逐渐变高, 表明随着温度的降低, 每个原子第一近邻的数目越来越多, 相邻原子成键的几率越来越大, 原子的短程有序度逐渐提高。但两种不同的冷却速度下偶关联函数的变化又存在明显的区别, 如图 1a 所示,  $2 \times 10^{13}$  K/s 下 300 K 时三类偶关联函数的第二峰都发生劈裂, 表明非晶的形成。图 1b 中 300 K 时三类偶关联函数的第一峰与第二峰之间都出现小峰, 表明晶体结构的产生。随温度的降低, 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。 $2 \times 10^{13}$  K/s 的冷却过程中各类偶关联函数第一峰峰值差别不大, 但  $8 \times 10^{11}$  K/s 时偶关联函数第一峰峰值  $g_{Au-Cu}$  明显小于  $g_{Au-Au}$ 、 $g_{Cu-Cu}$ , 说明快冷时各类原子的堆占具有较大的随即性, 但冷却速度较慢时同类原子更易于结合。图 2 为两种冷速各温度下  $Au_3Cu$  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, 慢冷有利于晶体结构的形成。快冷时原子长程有序度在液态和固态变化不大, 相对慢冷过程长程有序度会发生较大变化,  $8 \times 10^{11}$  K/s 时 2000900 K 为液态, 原子有序度较低, 结构转变较为缓慢, 而在 900700 K 之间有序度变化较为剧烈, 在 700300 K 为固态, 有序度较高, 成晶体结构。这表明慢冷有利

于合金晶体的产生。

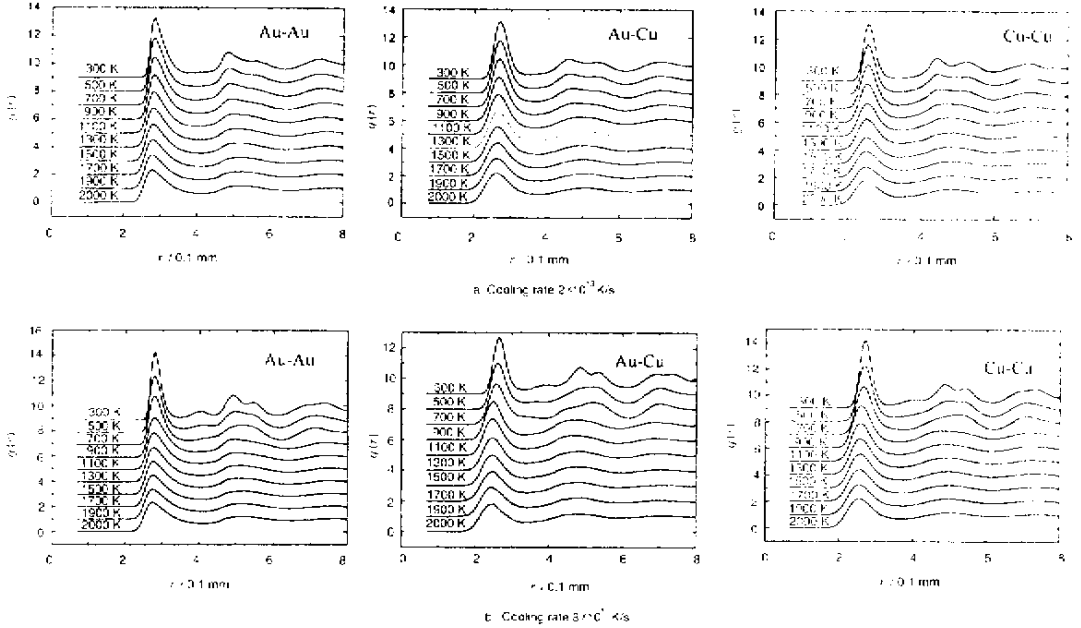


图 1 不同冷速时 Au<sub>3</sub>Cu 各温度下的偶关联函数

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

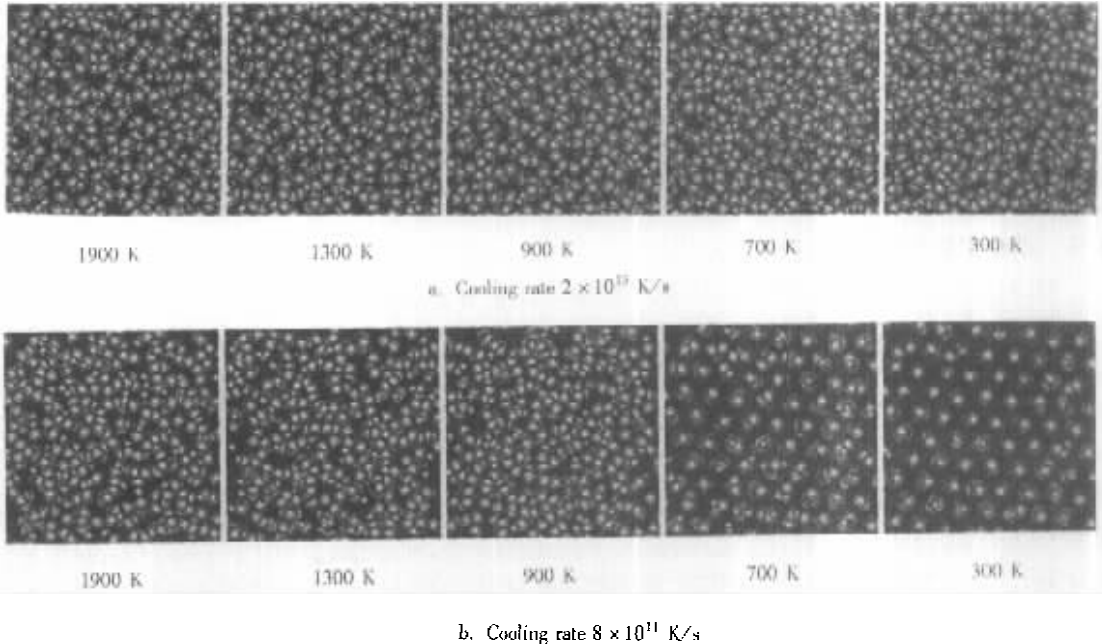


图 2 不同冷速时 Au<sub>3</sub>Cu 500 个原子各温度下的构型

Fig.2 The simulate mould of 500 atom of Au at different temperature by different cooling rate

## 4.2 键对分析

图3为两种冷却速度下的模拟过程各种键对的变化规律。在冷速  $2 \times 10^{13}$  K/s 的快冷过程中,随温度的降低,表征甘面体结构的1551键对出现整体上升趋势,这表明急冷过程中该结构得到了加强,短程有序度逐渐提高,这与该冷速下的冷却过程中偶关联函数第一峰的变高是一致的。甘面体的变化规律,体现了液态和固态  $\text{Au}_3\text{Cu}$  微观结构的本质差异。冷速  $8 \times 10^{11}$  K/s 的冷却过程中,  $\text{Au}_3\text{Cu}$  结构的变化与冷速  $2 \times 10^{13}$  K/s 存在显著区别:表征一定程度无序性的1431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,在300 K 时比率和已近80%,这表明300 K 时有序度已非常高,此时  $\text{Au}_3\text{Cu}$  已呈晶态结构。1661和1441键对比率在冷却过程中首先缓慢升高,接着迅速升高后又急剧下降,至300 K 时已非常小。1551键对也表现出了相似的变化规律,但升高及下降的速度更快,且升高及下降点温度都略高于1661和1441键对,到400 K 这种结构完全消失。而1421、1422键对却表现了与1661、1441、1551键对相反的变化规律,当后者比率升高时,前者比率呈现下降趋势,而伴随着后者比率的急剧下降,又迅速升高,这表明,模拟的  $\text{Au}_3\text{Cu}$  结晶过程伴随着1421、1422键对与1551、1661和1441键对的转换:冷却过程中  $\text{Au}_3\text{Cu}$  将首先形成 bcc 及甘面体结构,随着温度的降低和体积的减小,发生由 bcc 结构、甘面体结构向 fcc、hcp 结构转化的现象。

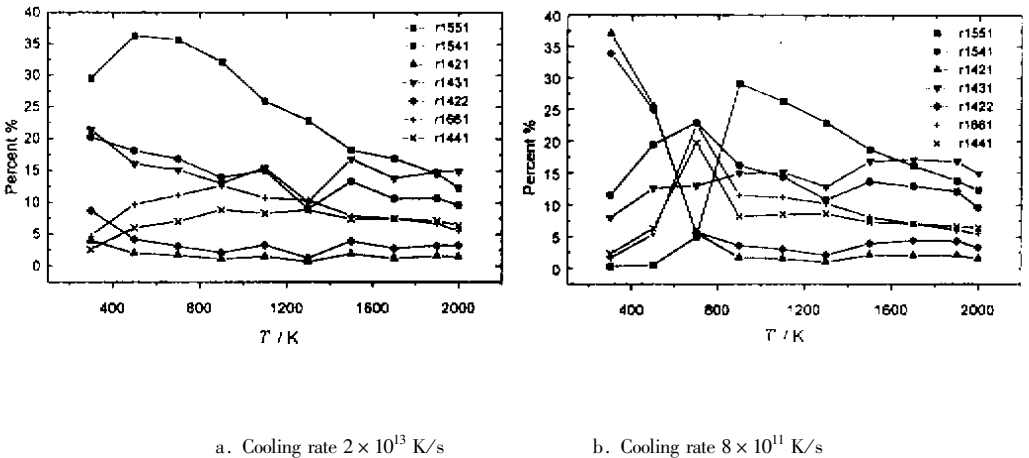


图3 不同冷速时各温度下  $\text{Au}_3\text{Cu}$  的键对比例

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

## 4.3 冷却过程中的能量变化

图4是  $2 \times 10^{13}$ 、 $8 \times 10^{11}$  K/s 下原子的平均能量对温度的变化梯度  $dE/dT$  在冷却过程中的变化曲线,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:快冷过程中能量梯度振荡变化,但震荡幅度随温度的降低逐渐减小,这体现了原子热运动剧烈程度随温度的降低而降低,但“慢冷”过程中能量梯度首先做等幅振荡,到700 K 左右,震荡幅度做急剧变化,然后又作等幅震荡,但振幅远小于高温情景。这种变化导致了合金内原子结构的变化,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,随着系统温度的降低,原子热运动的速度逐渐减小,平均动能变小,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,势能变化最快。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。

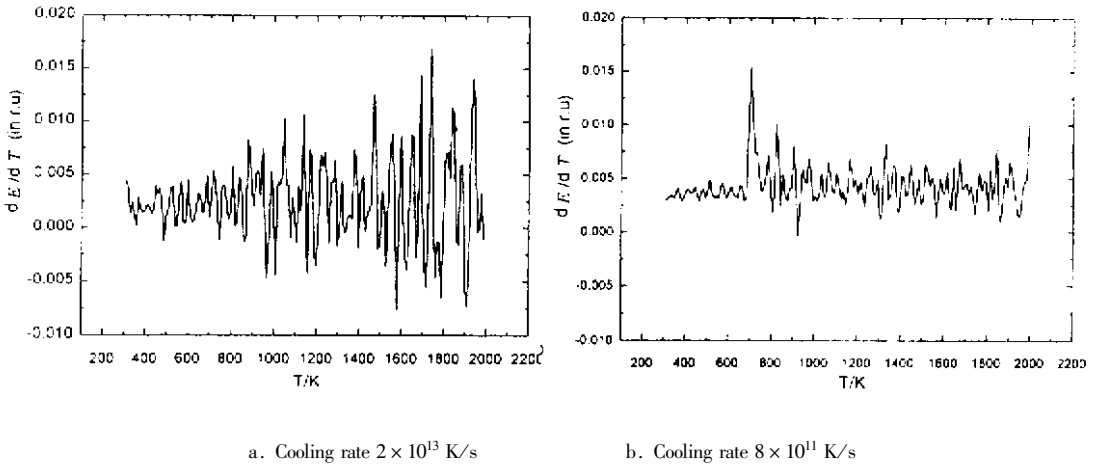


图4 不同冷速时 Au 原子势能梯度  $dE/dT$  随温度的变化

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

## 5 结 论

1. FS 多体势模型可以较好地描述液态  $\text{Au}_3\text{Cu}$  结晶过程的结构变化特性。
2. 分子动力学模拟的  $\text{Au}_3\text{Cu}$  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 键对和表征廿面体结构的 1551 键对在凝固过程及其后出现向 1421、1422 结构的转化,形成 fcc、hcp 占优的晶体。慢冷有利于  $\text{Au}_3\text{Cu}$  晶体的形成。
3. 在晶体形成的过程中会产生能量的突变。

## 参 考 文 献

- [1] Alien M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquid, Oxford, Clardon Press, 1987
- [2] Deng D., Argon A. S., Yip S. *Phil. Trans. R. Laond*, 1989, **A329**: 549
- [3] James H. R. *Phys. Rev.*, 1984, **B29**: 2963
- [4] Janusz M., Holender. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 8054
- [5] Liu H. B., Chen K. Y. *Philosophical Magazine*, 1997, **B76**: 75
- [6] Qi Yuanhua (齐元华), Gu Tingkun (谷廷坤), Qin Jingyu (秦敬玉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 457
- [7] Wang Li (王丽), Bian Xiufang (边秀房). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 544

- [ 8 ] Wasda Y. The Structure of no Crystalline Materials , New York , MCGRAW – Hill , 1981 : 292  
[ 9 ] Acland G J , Vitek V. *Phys. Rev.* , 1990 , B41 : 10324  
[ 10 ] Honeycutt J D , Andersen H C. *J. Phys. Chem.* , 1987 , 91 : 4956

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

Zhang Changqiao\*

( *Chemical and Technologic College of Shandong University , Jinan 250061* )

**Abstract** By means of molecular dynamics simulation technique , the solidification processes of  $Au_3Cu$  under different cooling velocity has been studied. It has been concluded that the cooling velocity is critical to the structure of  $Au_3Cu$ . 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 viewpoint 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 , Email : chenfuz@sdu.edu.cn

---

### 更 正

在本刊 2001 年第 14 卷第 5 期第 633 页中 ,由于作者疏失 ,至使作者排序有误 ,现更正为“ 郭文化\* ,吴聪能 ,郭振华 ,陈义男 ,黄照杰 ,曾敦彦 ,张宜杰 ,刘时颖 ”。