

α 铁晶界熵及表面张力的分子动力学模拟¹⁾

丁家强 陈致英

(中国科学院力学研究所)

提要 晶界也是一种界面。表面张力是晶界的一个重要的热力学量。本文采用计算机分子动力学模拟 (CMD) 方法计算 α -Fe, $\Sigma = 9$ 的晶界在不同温度和压力下的表面张力, 结果与实验值的比较是满意的。发现熵对晶界的表面张力的贡献是很小的, 通常可以忽略不计。

关键词 分子动力学计算机模拟, α 铁, 熵, 表面张力, 晶界

一、计算方法

对于单组份体系, 用 U, S, V 分别表示包含晶界的多晶体中原子的内能, 熵和体积, 由热力学第二定律可知, 在温度 T 和压力 P 下有:

$$U = TS - PV + GA \quad (1)$$

其中 G 为晶界的表面张力, A 为界面的面积。在相同的 T, P 下, 对于参考系单晶也有:

$$U_0 = TS_0 - PV_0 \quad (2)$$

从(1)和(2)式得到

$$G = \frac{1}{A} [(U - U_0) - T(S - S_0) + P(V - V_0)] \quad (3)$$

从(3)式可以看到, 当研究表面张力的温度效应时, 不仅需要考虑到体系相对于单晶的内能增量和恒压下的体积增量, 还需要考虑熵的效应。在 CMD 法中, 可以由计算动能和势能直接获得体系的内能 U , 由维里法得到压力 P 。下面我们简述 CMD 法中熵的计算。

由热力学定律 $dU = TdS - pdV$ 可以得到:

$$S_2 = S_1 + \int_1^2 (dU/T) + \int_1^2 PdV/T \quad (4)$$

可见, 为了算出某一温度下的熵值 S_2 , 除了利用位形和势函数以及动能求出 U, P, V, T 之外, 还必须求出某一参考温度下的绝对熵 S_1 。理论上, 我们必须以绝对零度下的熵值为参考熵, 然而, 这在 CMD 法中是不允许的, 折衷的方法是选取一个适当的温度作为参考点, 在这个参考温度下, 我们具有较精确的理论模型, 例如简谐振子模型, 这就要求这个温度不要太高, 振子的非谐振项不太起作用, 同时, 为了减小量子效应, 将体系作为经典来处理, 要求这个参考温度不要太低。通常可以把这个参考温度取为晶体的 Debye 温度。

选定了参考温度, 对于一个原子数为 N , 温度为 T 的体系, 其经典熵为^[2]:

1) 国家自然科学基金和中国科学院重大科研项目共同支持。

本文于 1990 年 2 月 7 日收到, 1990 年 6 月 15 日收到修改稿。

$$S = 3Nk \int_0^{\omega_L} d\omega g(\omega) \{1 - \ln(\hbar\omega/kT)\} \quad (5)$$

$g(\omega)$ 满足归一化条件

$$\int_0^{\omega_L} d\omega g(\omega) = 1 \quad (6)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, k 为波尔兹曼常数, $g(\omega)$ 是振动频率 ω 的分布函数。这里假定 $g(\omega)$ 与温度无关, 它等价于假设粒子是经典的简谐振子。为了计算 $g(\omega)$, 我们采用关于速度相关函数的方法^[1]

$$g(\omega) = \frac{M}{3kNT} \sum_{i=1}^N \frac{2\pi}{\Delta t} |v_i(\omega)|^2 \quad (7)$$

$$v_i(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} v_i(t) \quad (8)$$

其中, M 为原子的质量, Δt 为计算机模拟的时间步长, v_i 是第 i 个原子的速度。当我们记录下 N 个原子的时间相关速度历史 $v_i(t)$ 之后, 应用傅立叶变换(8)可以转换成 N 个原子的频率相关的速度值 $v_i(\omega)$ 。有了 $g(\omega)$, 利用(5)式可以计算出参考态的熵, 并由(4)式计算出任何其他温度下的熵值。

有了 U, S, V 以及 T, P, A 可以利用(3)式获得表面张力 G 。

二、计算步骤

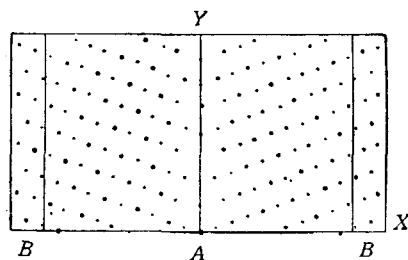


图 1 模拟的 α -Fe, $\Sigma = 9$ 模块图。转轴为 $[110]$, 晶界面为 $(1\bar{1}4)$, 转角 38.94° 。

模拟的模块如图 1 所示, α -Fe, $\Sigma = 9$ 多晶模块转轴为 $[110]$, 晶界面为 $(1\bar{1}4)$, 转角为 38.94° 。Y, Z 方向采用周期性边界条件, X 方向为固定边界, 可动原子总数为 528 个, (图 1 中的 A 部分), 固定原子数为 80 个, (图 1 中的 B 部分)。单晶模块类似图 1, 只是所有原子均处在体心立方格点上, 模块的可动原子数为 210 个, 固定原子数为 60 个。原子的运动服从经典的牛顿方程:

$$F_i = M \frac{d^2 R_i}{dt^2} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

R_i 和 F_i 是第 i 个原子的坐标和它所受的总作用力, M 为原子的质量, N 为总原子数, F_i 可由相互作用势 V 求出:

$$F_i = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial V(R_{ij})}{\partial R_{ij}} \frac{R_{ij}}{R_{ij}} \quad (10)$$

R_{ij} 是第 i 个原子相对于第 j 个原子的矢量位移。对于方程(9), N 个原子的 $3N$ 维联立方程采用中心差分法求解。

我们作了对加和的假设,关于铁的对势采用 Johnson^[2] 的四参数势

$$V(R_{ij}) = -C_1(R_{ij} - C_2)^3 + C_3R_{ij} - C_4 \quad (11)$$

对势 V 是第 i 个原子与第 j 个原子间距 R_{ij} 的函数,它是一组拟合函数,在不同区间, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 具有不同的值,有关常数列于表 1 中, V 和 R_{ij} 的单位分别为 eV 和 Å.

表 1 铁原子相互作用势常数, R 单位为 Å, 势能单位为 eV

R	C_1	C_2	C_3	C_4
1.9-2.4	2.195976	3.097910	2.704060	7.736448
2.4-3.0	0.639230	3.115829	0.477871	1.581570
3.0-3.44	1.115035	3.066403	0.466892	1.547967

全部计算采用无量纲公式,能量单位为势阱深度 ($=4.03142 \times 10^{-20}$ J), 长度单位是温度的函数,其单位 $a_i (=a_0[1 + \alpha(T - 293.16) + \beta(T - 293.16)^2])$, 其中

$$a_0 = 2.86645 \times 10^{-8} \text{cm}, \alpha = 1.145 \times 10^{-5}, \beta = 7.10 \times 10^{-9},$$

时间单位是 4.35574×10^{-13} s, 质量单位是 9.26967×10^{-23} g, $\Delta t = 0.01$, 计算中应用半固定近邻法,截断距离 $R_c = 1.2$, $R_{\max} = 1.4$ (参见[3]),每 50 步寻找近邻一次,调压和调温各需 1000 步,压力的调节利用压缩系数值, $-\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_T = 0.6 \times 10^{-6} / \text{atm}$, 压力误差小于 $\pm 200 \text{atm}$.

三、结果和讨论

铁的 Debye 温度为 453K, 本文选取的参考温度为 460K, 熵和表面张力计算的温度范围是 460—1400K, 压力达 10^4atm .

图 2 是常压下熵与温度的关系, 其中 S_b 是含有晶界的多晶体的熵值, S_s 是参考态(单晶)在相同压力下的熵值, $S_{c,p}$ 是由 $\alpha\text{-Fe}$ 的定压比热实验数据^[4], 按照熵的量热法^[5]计算的结果. 可以看出, CMD 法的计算结果与实验结果是十分吻合的. 熵值随温度升高而变大, 只是 S_b 及 S_s 比 $S_{c,p}$ 增长速度慢一些. 图 3 是不同压力下的 S_b 值, 由图可见, 压力对体系熵值的影响是很小的. 单晶的 S_s 值也有类似的关系.

图 4 是表面张力 G 的恒压线, G 随温度的升高而变大, 当压力上升时, G 也明显地增

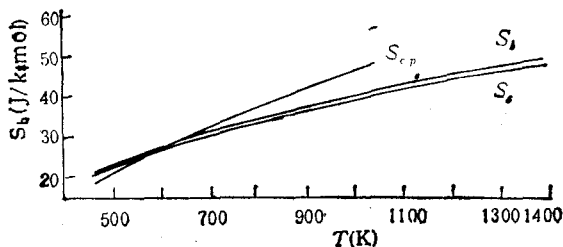


图 2 熵对温度的曲线. 熵 S 的单位为 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$, S_b 为多晶体熵值, S_s 为单晶熵, $S_{c,p}$ 为量热熵, $P = 1 \text{atm}$.

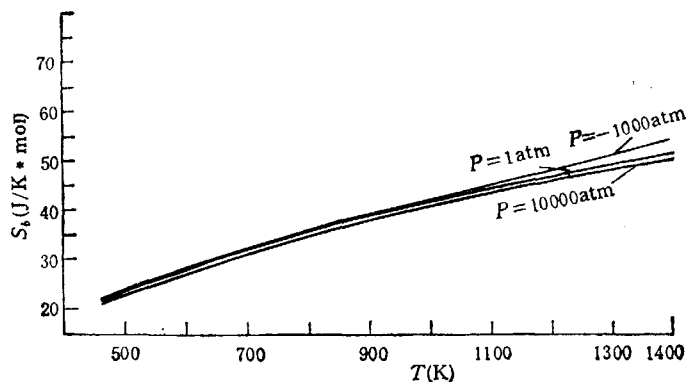


图3 不同压力下,多晶体熵 S_b 与温度关系. 压力单位为 atm, 熵单位为 $J/mol \cdot K$

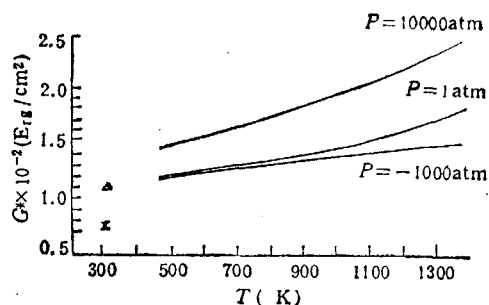


图4 不同压力下晶界表面张力与温度关系, 表面张力单位为 $10^{-7} J/cm^2$

大, 利用最小二乘多项式回归法, 得到各个压力下 G 与温度的多项式关系为:

$$G(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (12)$$

表 2 给出不同压力下方程(12)的系数值.

表 2 不同压力下, α -Fe, $\Sigma = 9$ 晶界表面张力对温度的最小二乘多项式系数. 压力单位为 atm, 表面张力单位为 $10^{-7} J/cm^2$

P (atm.)	A	B	C	D
-1000	$0.92227 \cdot 10^3$	0.64369	$-0.15916 \cdot 10^{-3}$	
1	$0.62044 \cdot 10^3$	2.03550	$-0.21424 \cdot 10^{-3}$	$0.94844 \cdot 10^{-6}$
10000	$0.96430 \cdot 10^3$	1.40557	$-0.94754 \cdot 10^{-3}$	$0.51816 \cdot 10^{-6}$

从式(3)我们可以看到, 单组份物质晶界的表面张力包括内能增量($U - U_0$), 熵增量($S - S_0$)和体积增量($V - V_0$)三部分贡献. 计算结果表明, 随着压力的增高, 体积增量部分的贡献变大, 而熵增量部分贡献很小且几乎是不变的. 例如, 对于 $P = 1 \text{ atm}$. 时, 在整个温度范围内, 体积增量部分的贡献在 $3 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4} \%$ 之间, 当 $P = 10^4 \text{ atm}$. 时, 相应的贡献是 17—28%, 而熵增量部分在整个的温度, 压力范围内贡献均小于 $1 \times 10^{-4} \%$. 可见, 晶界的表面张力即使在 $T \approx 0$ 时, 也可以忽略去熵的贡献部分. 在常压

下,由于体积效应很小,因此表面张力几乎等于表面自由能,图 4 中 $\Delta^{[6]}$ 和 $X^{[7]}$ 是两个不同来源的表面能实验值,我们满意地看到,它们与常压下的曲线自然外推值是十分吻合的。在高压下,表面能与体积增量项的密切关系,似乎与晶界原子与单晶原子占有不同的自由体积有关。在计算中,我们采用对式相互作用势而没有考虑到多体势项,这种近似,固然并不理想,但这种误差,估计不是上述体积效应的数量级,计算结果仍将是相当可靠的。

参 考 文 献

- [1] Harrison, Ralph J. Cox, J. A. Bishop, G. H. and Sidney yip, "International Conference on Computer Simulation for materials applications" ed. by Arsenault, R. J. Beeler, J. R. Jr. and Simmons, J. A. 20, part 1. 604(1976)
- [2] Johnson, R. A. *phys. Rev.*, 134, 5A(1964), A1329.
- [3] 丁家强,陈致英,固态物质分子动力学模拟中的半固定近邻法,力学与实践,3(1989),39.
- [4] Барон, Н. М. КВЯТ, Э. Н. 等,物理化学数据简明手册,科学技术出版社(1956).
- [5] 唐有祺 统计力学及其在物理化学中的应用,科学出版社(1979).
- [6] Inman, M. C., and Tipler, H. R.: *Interfacial Energy and Composition in Metals and Alloys. Met. Review*, 8(1963), 105.
- [7] Friedel, J. *Dislocations* pergamon press, Oxford (1964), 275

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF ENTROPY AND SURFACE TENSION FOR GRAIN BOUNDARY OF α -Fe

Ding Jiaqiang Chen Zhiying

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The grain boundary is an interface, and the surface tension is one of its important thermodynamic property. In this paper, the surface tension of the grain boundary for α -Fe, $\Sigma=9$ at various temperatures and pressures is calculated by means of Computer Molecular Dynamics (CMD). The results agree satisfactorily with the experimental data. It is shown that the contribution of entropy to surface tension of grain boundary can be ignored.

Key words entropy, surface tension, α -iron, computer molecular dynamics simulation