

# 金属 Cu 体熔化与表面熔化行为的 分子动力学模拟与分析\*

王海龙 王秀喜 梁海戈

(中国科学技术大学中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230026)

**摘 要** 采用 Mishin 嵌入原子势, 通过分子动力学方法模拟了金属 Cu 原子体系的体熔化和表面熔化行为, 分析了体熔化过程中系统结构组态和能量变化以及表面熔化过程中固-液界面迁移情况. 模拟结果表明: 在体熔化过程中, 结构组态与能量在 1585 K 处发生突变; 在表面熔化过程中, 固-液界面在 1380 K 保持静止. 两种熔化过程的不同发生机制是导致体熔点 1585 K 高于热力学熔点 1380 K 的原因. 在实际熔化中, 表面熔化处于支配地位, 实验测量的是热力学熔点. 得到的热力学熔点与实验结果吻合良好, 验证了本文所采用方法是正确和有效的, 同时也说明了 Mishin 嵌入原子势适合处理复杂无序体系.

**关键词** Cu, 分子动力学, 体熔点, 热力学熔点, 嵌入原子势

**中图法分类号** TG146.1, TB115 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)06-0568-05

## MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION AND ANALYSIS OF BULK AND SURFACE MELTING PROCESSES FOR METAL Cu

WANG Hailong, WANG Xiuxi, LIANG Haiyi

CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Correspondent: WANG Xiuxi, professor, Tel: (0551)3601283, E-mail: xxwang@ustc.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10172081)

Manuscript received 2004-08-27, in revised form 2004-11-22

**ABSTRACT** Molecular dynamics simulations of the bulk and surface melting processes were performed for metal Cu. The variations of the structure and energy in the system during bulk melting process were analyzed. The movement of the solid/liquid interface position during surface melting process was observed. The interaction between atoms in the system adopts the embedded atom potential proposed by Mishin. The simulation results show that the structure and energy in the system vary discontinuously at 1585 K in bulk melting process and the solid/liquid interface remains unchanged at 1380 K in the surface melting process. The different mechanisms of the two melting processes induce lower thermodynamic melting point (1380 K) than the bulk melting point (1585 K). Surface melting is significant in real melting process, so the experimental datum measured is the thermodynamic melting point. The simulated melting point coincides well with the experimental one, thus it can be concluded that the present melting point simulation method is correct and effective, and the Mishin's embedded atom potential is suitable for dealing with complicated and disordered systems.

**KEY WORDS** Cu, molecular dynamics, bulk melting point, thermodynamic melting point, embedded atom potential

大量实验结果表明, 物质在熔化过程中宏观性质发生骤变, 而宏观性质是由微结构决定的. 物质微结构的演变

很难由实验获得, 计算机模拟技术成为了解这些信息的重要手段. 近些年, 用基于有效介质理论的多体势函数<sup>[1-4]</sup>的分子动力学 (MD) 方法, 成功地模拟了无限大金属原子体系的均匀体熔化过程, 发现模拟熔点的结果偏高于实验值<sup>[5-7]</sup>.

在实际熔化中表面处于支配地位<sup>[8,9]</sup>, 故实验得到的也是表面熔化的结果. 一般认为熔化是从表面预熔化开

\* 国家自然科学基金资助项目 10172081

收到初稿日期: 2004-08-27, 收到修改稿日期: 2004-11-22

作者简介: 王海龙, 男, 1978 年生, 博士生

始, 预熔化温度低于热力学熔点  $T_m^{[10]}$ . 当温度高于热力学熔点  $T_m$  时固-液界面向晶体内扩展, 在热力学熔点  $T_m$  固-液界面自由能相等并维持共存状态. 均匀介质体熔化理论<sup>[11]</sup>认为, 熔化是晶格弹性失稳或自发缺陷引发的体熔化过程, 固-液界面的形成能导致晶体过热, 致使体熔点  $T_s$  高于热力学熔点  $T_m^{[5-7]}$ . 热力学熔点估算是模拟金属熔化行为的关键, 只有表面熔化的模拟结果才能与实验结果做准确比较, 其准确性是合理选取势函数的依据.

本文采用 Mishin 等<sup>[12]</sup>于 2001 年提出的嵌入原子势, 对金属 Cu 均匀体熔化和表面触发熔化过程进行了分子动力学模拟. 模拟中用径向分布函数、结构有序参数和缺陷原子数等分析能量变化及其微结构转化特性, 以确定体熔化过程系统结构组态和能量的变化以及表面熔化过程中固-液界面迁移情况, 据此估算金属 Cu 的体熔点  $T_s$  和热力学熔点  $T_m$ . 模拟的热力学熔点  $T_m$  与实验结果的吻合, 验证了 Mishin 多体势适合研究金属相变熔化行为, 表明本文给出的熔点模拟方法是正确和有效的.

## 1 原子之间的相互作用

嵌入原子势<sup>[1,2]</sup>(embedded atom method, EAM)是基于有效介质理论的半经验的多体势函数, 适合模拟金属及其合金原子的相互作用, 可表示为

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (1)$$

式中,  $V(r_{ij})$  采用传统对势形式,  $F(\rho_i)$  为依赖于电子云密度  $\rho_i$  的嵌入能.  $\rho_i$  可表达为

$$\rho_i = \sum_j \Phi(r_{ij}) \quad (2)$$

式中,  $\rho_i$  是表征周围原子  $j$  作用的  $\Phi(r_{ij})$  的线性叠加,  $r_{ij}$  为  $i$  与  $j$  原子间的距离. 函数的具体形式和参数可以通过 Ackland 等<sup>[3]</sup>拟合得到. Mishin 等<sup>[12]</sup>结合第一原理的计算结果, 采用更多的参数进行拟合, 得到了具有更高精度的金属 Cu 嵌入原子势.

## 2 结构分析方法

### 2.1 径向分布函数<sup>[13]</sup>

径向分布函数 (radius distribution function, RDF)  $g(r)$  与衍射得到的干涉函数互为 Fourier 变换, 是理论和实验对照的基本依据, 也是描述液态和无序体系的基本函数. 它反映了以一个粒子为中心, 在半径  $r-r+dr$  的空间范围内发现另一个粒子的概率, 描述了一个原子与周围其它原子按距离分布情况. 理想晶格结构, 在不同近邻位置出现峰值, 温度升高导致峰值减弱甚至消失, 关键峰值的消失表明熔化开始. 径向分布函数定义为

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \langle \sum \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (3)$$

式中,  $V$  为系统的体积,  $N$  为系统中的原子数目,  $r_{ij}$  为  $i$  原子和  $j$  原子的距离.

在二维情况下, 径向分布函数可写成如下形式:

$$g(r) = \frac{2A}{N^2} \langle \sum \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (4)$$

式中,  $A$  为系统的面积,  $r_{ij}$  为  $i$  原子和  $j$  原子的面内距离.

### 2.2 结构有序参数<sup>[14]</sup>

结构有序参数 (SOP)  $\zeta(\vec{k})$  是局部密度函数 (local density)  $\rho(\vec{r})$  的 Fourier 变换, 是描述体系长程有序, 有序无序相变的重要参数. 理想晶体结构的有序参数为 1, 温度升高热振动加剧时, 有序参数降低, 发生相变后液态的有序参数接近 0.  $\rho(\vec{r})$  和  $\zeta(\vec{k})$  分别定义如下:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (5)$$

$$\zeta(\vec{k}) = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \quad (6)$$

式中,  $N_a$  是原子总数,  $\vec{k}$  为晶体的倒格子矢量,  $\vec{r}_j$  为原子  $j$  的位置矢量. 对于面内有序参数,  $N_a$  是面内原子总数,  $\vec{k}$  为晶体的面内倒格子矢量.

### 2.3 缺陷原子数<sup>[8]</sup>

缺陷原子数  $N_{\text{def}}$  是度量系统结构有序的参数, 它是时间  $t$  和温度  $T$  的函数, 定义  $r_{\text{def}}$  为第 1 近邻和第 2 近邻的中间值 (当前温度的晶体晶格常数), 若一个原子的  $r_{\text{def}}$  范围内原子数不等于面心立方最近邻原子数目<sup>[12]</sup>, 则此原子为缺陷原子. 发生固-液相变后的原子为缺陷原子,  $r_{\text{def}}$  远大于理想晶体原子振动幅值. 固态原子一定不是缺陷原子. 缺陷原子数目的变化表征了熔化的进程. 式 (7) 给出熔化速度  $v$  与缺陷原子数  $N_{\text{def}}$  随时间曲线变化斜率的关系

$$v(T) = (d_0/N_0) \partial N_{\text{def}}(t, T) / \partial t \quad (7)$$

式中,  $d_0$  为原子层间距离,  $N_0$  为每层原子数.

## 3 体熔化模拟

### 3.1 基本过程

初始构型为 216 个面心立方元胞, 共有 864 个 Cu 原子.  $x$ ,  $y$  和  $z$  坐标轴分别对应 [100], [010] 和 [001] 方向, 实际尺寸为  $6a_0 \times 6a_0 \times 6a_0$  (其中  $a_0$  为金属 Cu 的晶格常数). 模拟中采用 Langvin 等温控制方法的 Verlet 形式<sup>[15]</sup>和 Andersen<sup>[16]</sup>等压控制方法, 时间步长为 5 fs, 选用三维周期性边界条件. 初始温度为 0 K, 每  $10^4$  时间步温度升高 100 K; 温度达到 1550 K 后, 每  $10^5$  时间步温度升高 10 K; 温度达到 1650 K 后, 每  $10^4$  时间步温度升高 100 K; 每次升温前记录体系的平衡构型和参数.

### 3.2 模拟结果

图 1a—c 分别给出相对晶格常数  $a/a_0$ 、平均原子内能  $U$  和结构有序参数  $\zeta(\vec{k})$  与温度  $T$  之间的关系曲线. 从图 1a, b 可以看出: 在 0—1580 K 范围内, 晶格常数和内能随温度近似线性增长; 在 1580—1590 K, 晶格常数和内能骤然升高; 在 1590—2000 K 范围内, 晶格常数和内能又恢复了与温度的线性关系. 从图 1c 可见, 在温度 0 K 时结构有序参数  $\zeta(\vec{k})=1$ ; 随着温度的升高,  $\zeta(\vec{k})$  从 1 逐渐减小到 0.6; 在 1580—1590 K 之间骤然下降接近 0; 此后, 参数  $\zeta(\vec{k})$  在 0 附近波动.

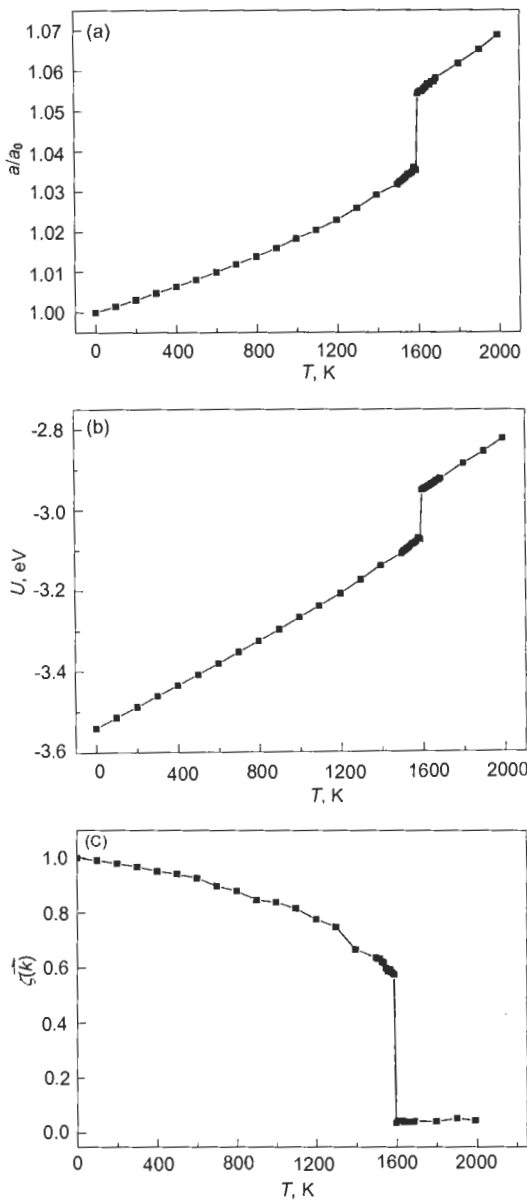


图 1 体熔化过程中微结构随温度的变化

Fig.1 Dependences of lattice constant (a), internal energy (b) and structure ordering parameter (c) on temperature for Cu crystal with size of  $6a_0 \times 6a_0 \times 6a_0$  ( $a_0$  is lattice constant)

图 2 给出不同温度下的径向分布函数  $g(r)$  值. 从图可见, 随着温度的升高, 函数的峰值逐渐变低, 峰逐渐宽化, 甚至消失. 温度为 1590 K 时, 第 2 和第 5 峰完全消失; 而温度为 1580 K 时, 这两峰仍然存在.

上述结果表明, 在 1580—1590 K 之间, 金属 Cu 的结构发生从有序到无序的固—液相变, 体熔点约为 1585 K. 图 3 为模拟的 Cu 熔化过程示意图. 体熔点模拟结果与实验结果 1358 K 差别很大, 这是由于体熔化温度并非实际的热力学熔化温度, 而是导致晶格弹性失稳的温度. 实际上熔化总是优先发生在晶体表面.

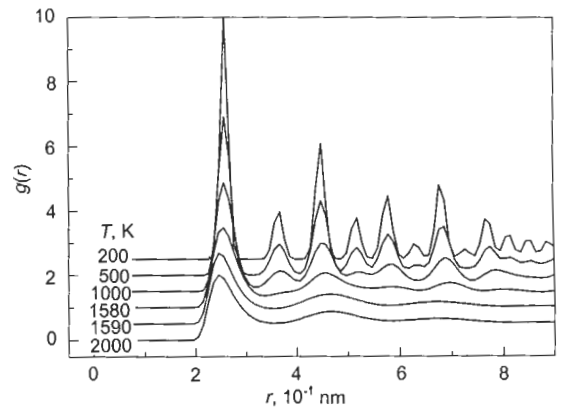


图 2 不同温度下的径向分布函数

Fig.2 Radial distribution functions under different temperatures



图 3 金属 Cu 的相变示意图

Fig.3 Simulated distribution maps of atoms in Cu bulk at different temperatures, showing phase transition of metal Cu

### 4 表面熔化模拟

#### 4.1 基本过程

初始原子构型为金属 Cu 膜, 共 60 层 4320 个原子.  $x$ ,  $y$  和  $z$  坐标轴分别对应  $[100]$ ,  $[010]$  和  $[001]$  方向, 实际构型的尺寸为  $6a \times 6a \times 6a$  ( $a$  为不同温度下金属 Cu 的晶格常数 (热膨胀系数由体熔化模拟结果得到)).

采用 Langvin 等温控制方法的 Verlet 形式<sup>[15]</sup>, 时间步长为 1 fs,  $x$  和  $y$  方向选用周期性边界条件,  $z$  方向包含两个自由表面. 该构型用于模拟不同温度 (1300—1500 K) 下固—液界面移动速度以及面内结构有序因子的变化情况.

不同温度下，固 - 液界面移动速度  $v_{s-1}$  与固 - 液自由能的差值  $\Delta G = G_s - G_l$  的关系 [17,18] 为

$$v_{s-1} = \frac{D_1 d_1}{A^2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \tag{8}$$

式中， $A$  为液相原子平均自由程； $d_1$  为液态薄膜的厚度； $D_1$  为液相自扩散系数； $\Delta G = (T - T_m)\Delta S$ ，其中  $T_m$  为热力学熔点。将  $\Delta G$  代入式 (8)，并对指数函数近似展开，可以得到

$$\begin{aligned} v_{s-1} &= \frac{D_1 d_1}{A^2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{(T - T_m)\Delta S}{RT}\right) \right] \\ &\approx -\frac{D_1 d_1 \Delta S}{A^2 RT} (T - T_m) \\ &= \text{const}(T - T_m) \end{aligned} \tag{9}$$

### 4.2 热力学熔点模拟结果

图 4a 是在 1300 K 下分别经过 0.1 和 0.2 ns 后 (001) 平面的结构有序参数对比图，表面的几个原子层为熔化态，内部原子层仍然保持晶体状态，固 - 液界面的位置不随时间变化。图 4b 是在 1500 K 下分别经 0.1 和 0.2 ns 后 (001) 平面的结构有序参数对比图，靠近表面的原子层呈熔化态，内部原子层仍然保持晶体状态，0.2 ns

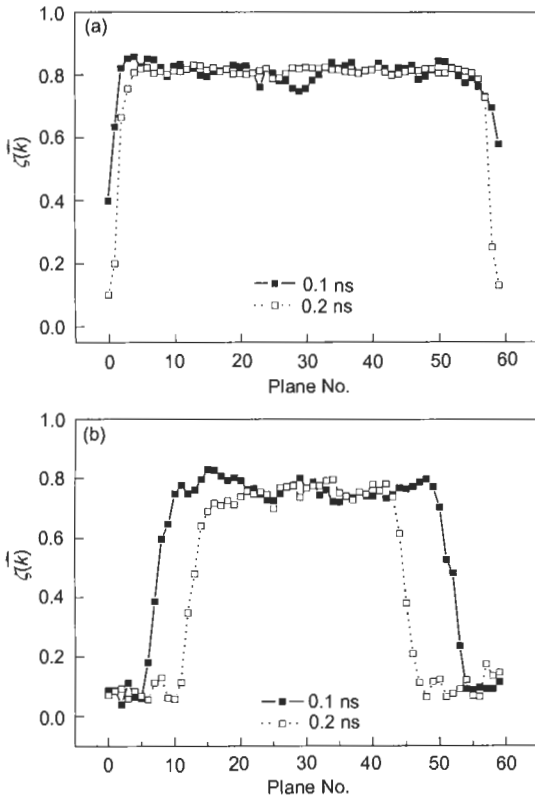


图 4 1300 和 1500 K 下 0.1 和 0.2 ns 时 (001) 平面结构有序参数图

Fig.4 Structure order parameters at (001) surface after 0.1 ns and 0.2 ns at 1300 K (a) and 1500 K (b) for Cu bulk (6a×6a×6a) with 60 layer atomic planes (a is lattice constant of Cu crystal at corresponding temperature)

时刻的固 - 液界面比 0.1 ns 时刻的界面更靠近内部晶体，说明熔化过程从表面触发逐渐向内部推进。

图 5 为金属 Cu 在 1500 K 温度下的表面熔化过程示意图。从图中可以清楚地观察到在熔化过程中界面的移动情况。

图 6 是缺陷原子数目  $N_{def}$  在 1300, 1400, 1425, 1450, 1475 和 1500 K 随时间步变化曲线，开始阶段存在自由表面弛豫，仅考虑时间步大于  $10^4$  曲线段的变化情况。1300 K 曲线斜率为零，缺陷原子数目保持不变，说明此温度低于热力学熔化温度；1400—1500 K 缺陷原子数目呈线性增长，说明此温度范围高于热力学熔点，而且温度越高熔化速度越快。可以根据式 (7) 得到界面移动速度。

图 7 为不同温度  $T$  (温度范围为 1400—1500 K) 下模拟得到的表面熔化速度  $v$ 。根据式 (9) 线性外推至速度为零，得到热力学熔点为 1380 K。该值低于体熔点温度 (1585 K)，与实验结果 (1358 K) 接近。

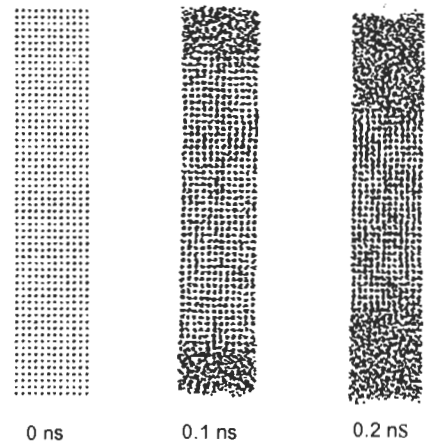


图 5 1500 K 时 Cu 表面熔化过程示意图

Fig.5 Sketch of melting process of copper bulk at 1500 K, clearly showing the movement of solid/liquid interface

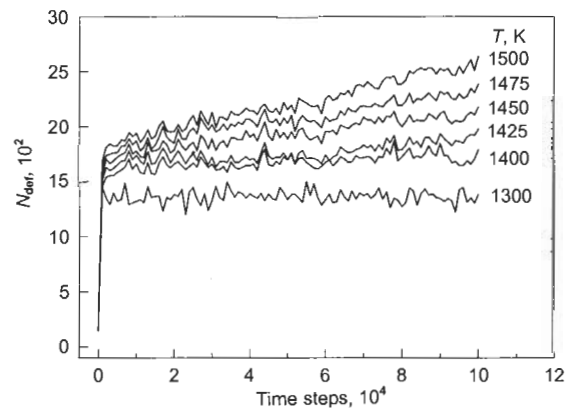


图 6 不同温度下缺陷原子数 - 时间关系曲线

Fig.6 Numbers of defected atoms ( $N_{def}$ ) as a function of time at different temperatures (1 step=1 fs)

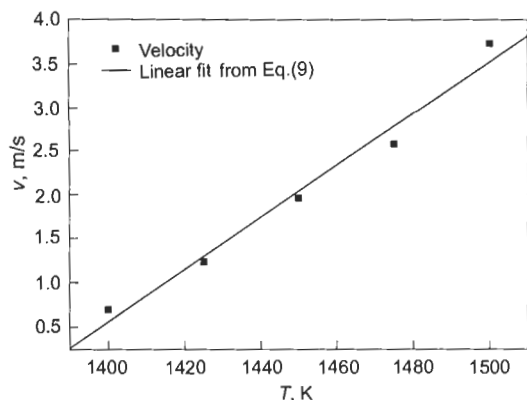


图7 表面熔化速度与温度的关系曲线

Fig.7 Velocity of surface melting as a function of temperature and extrapolation to zero velocity based on the Eq.(9), from which the thermodynamic melting point, 1380 K, can be obtained

## 5 结论

体熔化是晶格弹性失稳引发的体熔化过程, 系统能量和结构在体熔点发生突变. 表面熔化过程优先发生在能量较高的表面, 当温度高于热力学熔点  $T_m$  时, 固-液界面向晶体内部扩展. 金属 Cu 的体熔点模拟结果为 1585 K, 热力学熔点模拟结果为 1380 K, 两者之间的差异是由于不同的发生机制造成的.

金属 Cu 的热力学熔点 (1380 K) 与实验结果 (1358 K) 非常接近. 本文结果表明, Mishin 嵌入原子势函数能够很好地模拟不同机制的熔化过程, 可以较为准确地估算热力学熔点, 适合计算金属 Cu 等复杂无序体系

的相变过程.

## 参考文献

- [1] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev Lett*, 1983; 50: 1285
- [2] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev*, 1984; 29B: 6443
- [3] Ackland G J, Tichy G, Vitek V, Finnis M W. *Philos Mag*, 1987; 56A: 735
- [4] Finnis M W, Sinclair J E. *Philos Mag*, 1984; 50A: 45
- [5] Holender J M. *Phys Rev*, 1990; 41B: 8054
- [6] Zhang T, Zhang X R, Guan L, Qi Y H, Xu C Y. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 251  
(张 弢, 张晓茹, 管 立, 齐元华, 徐昌业. 金属学报, 2004; 40: 251)
- [7] Wang L, Bian X F, Li H. *Chin J Chem Phys*, 2000; 13: 544  
(王 丽, 边秀房, 李 辉. 化学物理学报, 2000; 13: 544)
- [8] Lutsko J F, Wolf D, Phillpot S R, Yip S. *Phys Rev*, 1989; 40B: 2841
- [9] Foiles S M, Adams J B. *Phys Rev*, 1989; 40B: 5909
- [10] Kojima R, Susa M. *High Temp High Pressures*, 2002; 34: 639
- [11] Born M. *J Chem Phys*, 1939; 7: 591
- [12] Mishin Y, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A, Voter A F, Kress J D. *Phys Rev*, 2001; 63B: 224106
- [13] Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials*. New York: McGraw-Hill, 1980: 292
- [14] Rapaport D C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995: 90
- [15] Paterlini M G, Ferguson D M. *J Chem Phys*, 1998; 236: 243
- [16] Andersen H C. *J Chem Phys*, 1980; 72: 2384
- [17] Wolf D, Okamoto P R, Yip S, Lutsko J F, Kluge M. *J Mater Res*, 1990; 5: 286
- [18] Broughton J Q, Gilmer G H, Jackson K A. *Phys Rev Lett*, 1982; 49: 1496