

纳米铜晶胞体积弹性模量变化规律的分子动力学模拟^{*}

李冠楠 苗恩铭 费业泰

(合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 合肥 230009)

【摘要】 用分子动力学的方法详细模拟纳米铜晶胞随温度与压强变化的规律,得到了铜晶胞体积弹性模量突变的敏感压强点。模拟结果表明:单晶铜的在压强小于75 GPa时体积弹性模量随温度升高而降低,随压强增大而增大;在压强大于75 GPa时,体积弹性模量随温度升高而增大,随压强增大而减小。

关键词: 分子动力学 纳米铜晶胞 体积弹性模量

中图分类号: O733

文献标识码: A

Molecular Dynamics Simulation for Variation Relationship of Volume-elasticity Modulus of Crystal Cu with Pressure and Temperature

Li Guannan Miao Enming Fei Yetai

(School of Instrument Science and Opto-electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract

The variation relationship of volume-elasticity modulus of crystal Cu with pressure and temperature was analyzed by molecular dynamics simulation, to gain a sensitive point of pressure value. The results shows the volume-elasticity modulus of crystal Cu decreases as temperature rises, but increases as pressure rises before the point 75 GPa; whereas, exceeding the point, the volume-elasticity modulus of crystal Cu increases as temperature rises, but decrease as pressure rises.

Key words Molecular dynamics, Nano crystal Cu, Volume-elasticity modulus

引言

常规的测量材料力学性能的试验受到高温和精确定度的限制,而从微观角度进行模拟不仅可以排除常规试验中由于材料的错位、裂纹、气孔带来的诸多干扰,还能够实现高温与高压的监测^[1~5],使用分子动力模拟铜晶胞体积弹性模量具有较高的精确性和可靠性。在以往的研究中,研究人员通常通过控制其他变量来探究单一变量如温度或压强对单晶铜体积弹性模量的影响,本文在研究中综合考虑压强和温度的共同作用,通过分子动力模拟的方法,探讨了在不同温度和压强下的纳米铜晶胞的体积弹性模量规律,包括常温下模拟单晶铜体积弹性模量随压强变化的动力学模拟和不同压强下单晶铜体积弹性

模量随温度变化的情况。所得出的结论不仅可作为微观物理力学的研究数据参考,也可用于与常规试验得到的铜材料的力学性能进行对比。

1 分子动力学计算方法和模型的选择

LJ 势函数是最常用和普遍的势函数,可以广泛地应用于各种体系。分子动力模拟正是应用这些力场并根据牛顿运动学原理而发展的计算方法。其优点在于系统中粒子运动有正确的物理依据,精确性高,可同时获得系统的动态与热力学统计资料试验数据。故本文采用是 Lenard-jones(LJ)势函数^[6],其数学表达式为

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中 r ——原子对间的距离

收稿日期: 2008-12-17 修回日期: 2009-04-22

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50475069)和国家科技重大专项(2009ZX04014-023-02)

作者简介: 李冠楠, 硕士生, 主要从事精密机械工程研究, E-mail: guanmanli8713@gmail.com

通讯作者: 苗恩铭, 副教授, 主要从事精密机械工程研究, E-mail: miaoem@163.com

ϵ 、 σ ——势能参数

先由系统中各原子的位置计算势能,再由

$$F_i = -\nabla_i U = -\left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + j \frac{\partial}{\partial y_i} + k \frac{\partial}{\partial z_i}\right) U \quad (2)$$

计算系统中各原子所受的力,由

$$\alpha_i = \frac{F_i}{m_i} \quad (3)$$

计算系统中各原子所受的加速度。然后由

$$\begin{cases} v_i = v_i^0 + \alpha_i t \\ r_i = r_i^0 + v_i^0 t + \frac{1}{2} \alpha_i t^2 \end{cases} \quad (4)$$

得到经过后各分子的位置和速度,不断重复以上步骤得到轨迹。

在计算中,本文采用 Verlet^[7]所发展的数值解法即跳蛙算法,此方法计算速度与位置的数学表达式为

$$v_i\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v_i\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + \alpha_i(t) \delta t \quad (5)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \delta t \quad (6)$$

计算时,设已知 $v_i\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right)$ 与 $r_i(t)$,则有 t 时刻的位置 $r_i(t)$ 计算质点所受的力与加速度 $\alpha_i(t)$,再依式(6)预测时间为 $t + \frac{1}{2} \delta t$ 时速度 $v_i\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right)$,依此类推。利用跳蛙算法仅需储存 $v_i\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right)$ 与 r_i 两种资料,可节省存储空间。计算的铜晶胞模型为面心立方的铜晶胞,如图 1 所示,晶格常数为 $a = 0.361$ nm, X、Y、Z 的坐标轴分别对应面心立方晶体的 [1 0 0]、[0 1 0]、[0 0 1] 晶向,共 14 个原子,采用周期性边界条件。

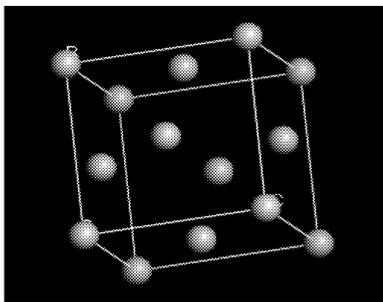


图 1 铜晶胞模型

Fig. 1 Model of crystal of Cu

2 随温度变化的模拟

2.1 真空状态

模拟过程为先对理想的初始构型进行自由弛豫,达到能量最低的温度构型,得到自由态的纳米单晶铜,然后在真空条件下,逐渐升高温度。起始温度

293 K,然后每次模拟升高 10 K,当目标温度达到 373 K 时,每次升高 100 K,直到 973 K。分子动力学计算时间步长取 0.01 ps,每一次都要进行足够充分的弛豫时间 1 ns。最后得到单晶铜体积弹性模量在真空下随温度变化曲线,如图 2 所示。

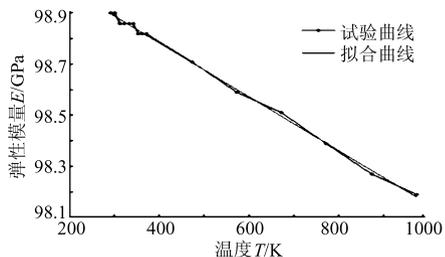


图 2 真空下弹性模量随温度变化曲线

Fig. 2 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in vacuum

2.2 常压状态

模拟过程同样为先对理想初始构型进行自由弛豫,达到能量最低的温度构型,得到自由态的单晶铜。然后在常压下逐渐升高温度。初始温度 293 K,然后每次模拟升高 10 K,动力学计算时间步长 0.01 ps,弛豫时间 1 ns。当目标温度达到 473 K 后,每次升高 50 K,动力学计算步长 0.01 ps,弛豫时间 2 ns,直到达到目标温度 973 K。最后得到单晶铜体积弹性模量在常压下随温度变化曲线,如图 3 所示。

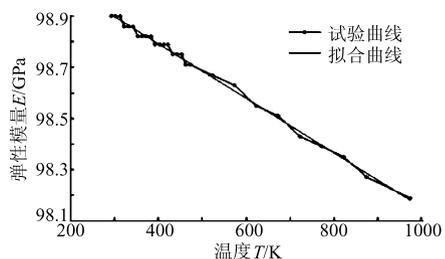


图 3 常压下弹性模量随温度变化曲线

Fig. 3 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in room pressure

由图 2~3 大致可以看出在真空和常压下单晶铜的体积弹性模量随温度的升高而减小,大致呈线性下降。对应真空下的拟合直线斜率为 -1.056×10^{-3} ,而对应常压下的拟合直线斜率为 -1.067×10^{-3} ,相差并不大,后续的试验将对拟合的斜率作进一步分析。

3 常温下随压强变化的动力学模拟

模拟过程先对理想的初始构型进行自由弛豫,设定目标温度为 298 K,达到能量最低的温度构型,得到自由态的单晶铜。然后在常温下逐渐增加体系的压强。初始压强为 0 GPa,即为真空下,第 1 步模拟目标压强为 0.001 GPa,第 2 步模拟目标压强为

0.01 GPa,第3步的模拟目标压强为0.1 GPa,第4步的模拟目标压强为1 GPa,第5步的模拟目标压强为10 GPa。以后每步增加5 GPa,直到100 GPa。初始5步的动力学计算时间为0.01 ps,弛豫时间为1 ns,以后每步的动力学时间为0.01 ps,弛豫时间为2 ns。最后得到单晶铜体积弹性模量在常温下随压强变化的数值结果,如图4所示。

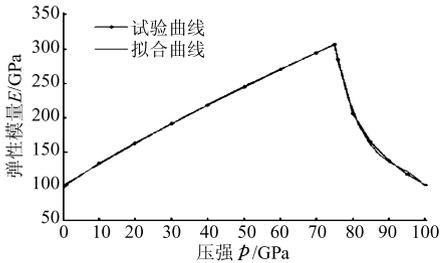


图4 常温下弹性模量随压强的变化曲线

Fig.4 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with pressure changing in room temperature

由图所示,随着压强的增大,单晶铜的体积弹性模量显著增大,但是在75 GPa时发生跳变,开始随压强增大而减小。体积弹性模量增大时变化趋势呈线性,而越过临界点后,体积弹性模量快速下降。这种现象在以往体积弹性模量研究文献中都没有讨论,经分析,在以往的研究中由于大都采用了对体积弹性模量随压强变化数学模型的简化形式,造成了一定误差的存在,而这种误差影响在高压下可能会迅速增大。

为了明确这一现象,并验证所发现的临界点是否真的存在,进行了后续的试验,在不同压强下模拟单晶铜体积弹性模量随温度的变化情况。

4 不同压强下随温度变化的动力学模拟

选取不同的压强环境,体系压强数值分别为1、10、50、74、75、76和80 GPa。模拟过程同样为先对理想的初始构型进行自由弛豫,达到能量最低的温度构型,得到自由态的单晶铜。然后在1 GPa下升高温度,由于只需要验证体积弹性模量的变化趋势,每步升高100 K,初始温度设定为273 K。分子动力学计算时间步长0.01 ps,弛豫时间1 ns。最后观察试验所的数据结果,如图5~11所示。

由图5~11可以发现,在75 GPa前单晶铜的体积弹性模量随压强增大而增大,且弹性模量值分别集中在不同的区间范围内,如图5中,在527 K范围内弹性模量集中在102~103 GPa之间,图6中弹性模量集中在132~133 GPa之间,如图7中弹性模量集中在243~245 GPa之间,图8中弹性模量集中在303~305 GPa之间,图9中弹性模量集中在306~

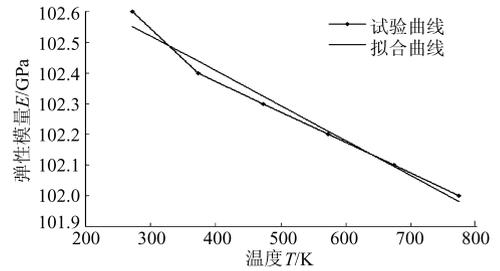


图5 1 GPa下弹性模量随温度的变化曲线

Fig.5 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 1 GPa

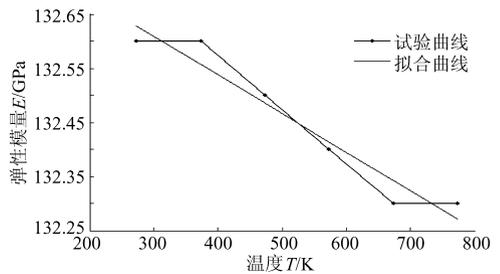


图6 10 GPa下弹性模量随温度的变化曲线

Fig.6 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 10 GPa

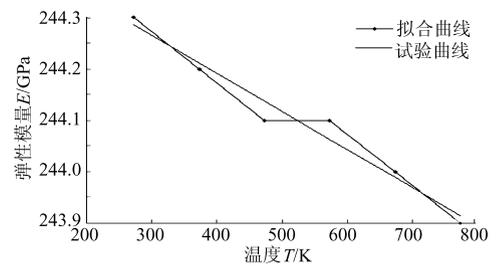


图7 50 GPa下弹性模量随温度的变化曲线

Fig.7 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 50 GPa

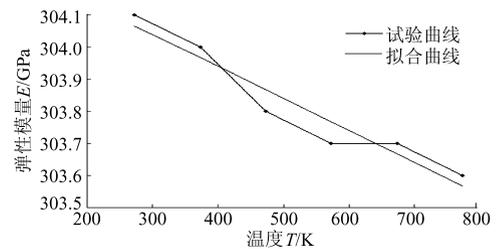


图8 74 GPa下弹性模量随温度的变化曲线

Fig.8 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 74 GPa

307 GPa之间等。而在同一压强下,体积弹性模量都随温度升高呈减小趋势。但从76 GPa开始,体积弹性模量在同一压强下开始随温度上升而增加,如图10显示的变化趋势,此时体积弹性模量随压强增大而减小(图4)。图11为80 GPa环境下的弹性模量随温度变化规律,其随温度上升而增加更加明显,呈线性增加状态,图11对采集的数据点进行拟合所得直线与实测数据吻合较好。同时为了寻找拟合曲

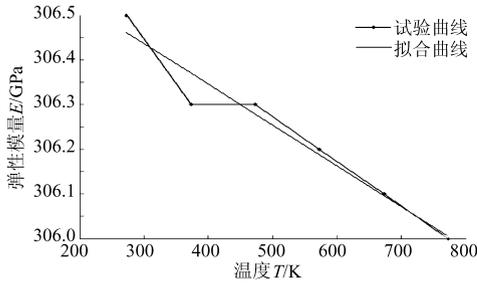


图 9 75 GPa 下弹性模量随温度的变化曲线

Fig. 9 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 75 GPa

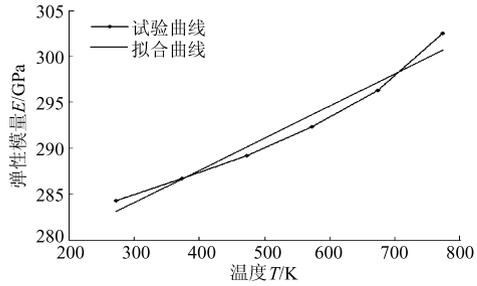


图 10 76 GPa 下弹性模量随温度的变化曲线

Fig. 10 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 76 GPa

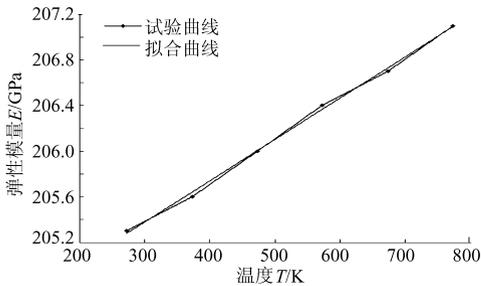


图 11 80 GPa 下弹性模量随温度的变化曲线

Fig. 11 Variation relationship of volume-elastic modulus of crystal of Cu with temperature changing in 80 GPa

线的规律，又增加试验分别模拟了 20、30、40、60、70、85、90 GPa 下的体积弹性模量随温度变化的趋势，对其趋势进行拟合获得了一系列的拟合直线，各直线斜率如表 1 所示，其所属数值范围如表 2 所示。

对表 1 数据进行综合处理可获得斜率的变化规律，如图 12 所示。

由图中可知，在 75 GPa 前，拟合直线的斜率大致不变，约为 -0.9×10^{-3} 上下变动。而 75 GPa 后，拟合直线的斜率迅速减小。

考虑到晶体 Cu 相互作用势遵从 Morse 势，即一个原子的平均相互作用势能为^[8]

$$\phi(r) = D \exp(D/2) \sum_j [\exp(-2\alpha(a_j r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(a_j r - r_0))] \quad (7)$$

式中包含指数函数，故进而将本文所模拟体积弹性模量随压强变化规律改以随压强对数关系变化规律

进行描述，如图 13 所示，在接近 10.5 GPa 前变化规

表 1 拟合直线斜率随压强的变化趋势

Tab.1 Variation relationship of slope of fitting curves with pressure changing

压强 p /GPa	拟合直线斜率	压强 p /GPa	拟合直线斜率
1	-1.143×10^{-3}	70	-0.743×10^{-3}
10	-0.714×10^{-3}	74	-1.000×10^{-3}
20	-0.914×10^{-3}	75	-0.914×10^{-3}
30	-1.000×10^{-3}	76	3.511×10^{-3}
40	-0.914×10^{-3}	80	3.629×10^{-3}
50	-0.743×10^{-3}	85	2.000×10^{-3}
60	-1.039×10^{-3}	90	1.371×10^{-3}

表 2 弹性模量数值范围随压强的变化趋势

Tab.2 Relationship of range of modulus with pressure changing

压强 p /GPa	Od 弹性模量数值范围/GPa	压强 p /GPa	Od 弹性模量数值范围/GPa
1	102.6~102.0	70	294.3~293.9
10	132.6~132.3	74	304.1~303.6
20	162.7~162.2	75	306.5~306.0
30	191.1~190.6	76	284.3~302.5
40	218.3~217.8	80	205.3~207.1
50	244.3~243.9	85	164.5~165.5
60	269.6~269.1	90	137.7~138.4

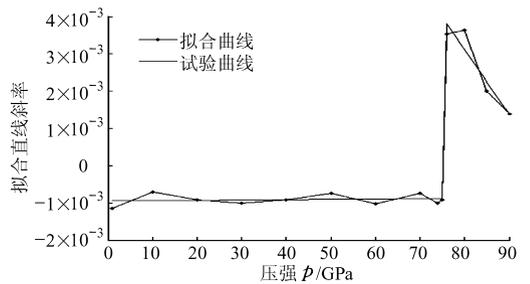


图 12 各压强下弹性模量随温度变化拟合直线斜率

Fig. 12 Slope of fitting curve for the relationship of modulus with pressure changing

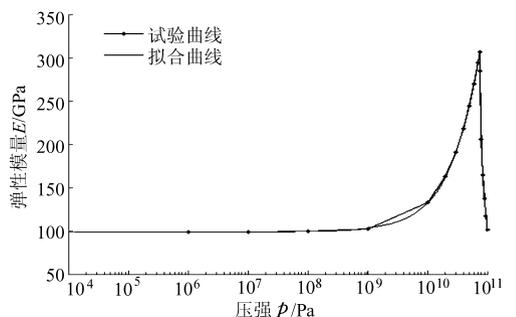


图 13 体积弹性模量随压强变化的趋势对数关系

Fig. 13 Logarithmic relationship of volume-elastic modulus with pressure changing

律与以前研究人员用统计物理计算得出的简化弹性模量随压强对数变化规律数学模型相同,但大于此值后,出现的模拟结果与传统结论认为弹性模量仍然以极快的速度无限变大相反,在经过一个最大值后出现了迅速下降现象。

5 结束语

通过使用分子动力学试验,发现了对体积弹性模量变化规律起重要影响的压强临界点 75 GPa。在这个临界点之前,温度一定时,单晶铜的体积弹性模量随压强增大而增大,增大趋势近似为线性,压强

一定时,单晶铜的体积弹性模量随温度升高而减小,减小趋势也大致呈线性,拟合直线的斜率约等于 -0.9×10^{-3} ;而在这个临界点后,温度一定时,单晶铜的体积弹性模量压强增大而迅速减小,趋势不再为线性,而压强一定时,单晶铜的体积弹性模量随温度升高而增大,增大趋势仍然呈线性,但拟合直线的斜率变化显著。综合压强与温度的作用,发现压强改变对于单晶铜的体积弹性模量影响更为显著,而不同温度带来的弹性模量改变范围仅为 1~2 GPa。

参 考 文 献

- 1 孙道恒,王明亮,郑剑铭,等. 微机电系统(MEMS)的研究进展[J]. 机电技术, 2003(9):52~58
- 2 Craighead H G. Nanoelectromechanical systems[J]. Science, 2000, 290(24): 1 532~1 535.
- 3 Ramesham R, Ghaffarian R. Challenges in interconnection and packaging of microelectromechanical systems (MEMS)[C] //2000 Proceedings of 50th Electronic Components and Technology Conference, 2000:666~675.
- 3 陈正隆. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- 5 Fujii T, Akiniwa Y. Molecular dynamics analysis for micro notch effects of single crystal silicon thin film[C]//Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium on Micro-nanomechanics and Human Science, 2005:229~234.
- 6 Sun M, Butler W H. Application of data driven models in quantum mechanics calculations[C]//2002 Proceedings of the Thirty-fourth Southeastern Symposium on System Theory, 2002:426~430.
- 7 Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- 8 冯端. 金属物理学[M]. 北京:科学出版社,1987.
- 9 Masao Doyama, Kogure Y. Embedded atom potentials in fcc and bcc metals[J]. Computational Materials Science, 1999, 14(1~4):80~83.

(上接第 199 页)

- 9 路峰,吴慧中. 网格环境下基于云模型的信任评估与决策方法研究[J]. 系统仿真学报,2009,21(2):421~426.
Lu Feng, Wu Huizhong. Research of trust valuation and decision-making based on cloud model in grid environment[J]. Journal of System Simulation,2009,21(2):421~426. (in Chinese)
- 10 王佐成,李永树,薛丽霞,等. 基于云模糊理论的图像纹理分割[J]. 西南交通大学学报,2007,42(5):548~552.
Wang Zuo Cheng, Li Yongshu, Xue Lixia, et al. Image texture segmentation based on cloud fuzzy theory[J]. Journal of Southwest Jiaotong University,2007,42(5):548~552. (in Chinese)
- 11 李德毅,刘常昱. 论正态云模型的普适性[J]. 中国工程科学,2004,6(8):91~97.
Li Deyi, Liu Changyu. Study on the universality of the normal cloud model[J]. Engineering Sciences, 2004,6(8):91~97. (in Chinese)
- 12 温强,胡明明,桑楠. 基于彩色线阵 CCD 的大米色选算法[J]. 农业机械学报,2008,39(10):105~108.
Wen Qiang, Hu Mingming, Sang Nan. Color sorting algorithm based on color linear CCD[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008,39(10):105~108. (in Chinese)