

## 金属铜升温熔化过程的分子动力学模拟\*

张 波 张晓茹 吴爱玲 管 立 徐昌业

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250061)

**摘要** 采用分子动力学方法模拟了金属铜的升温熔化过程. 原子间作用势采用 FS (Finnis-Sinclair) 势, 结构分析采用双体分布函数 (PCF)、均方位移 (MSD) 等方法. 计算结果表明, 在连续升温过程中, 金属铜在 1444 K 熔化, 在该熔化点的扩散系数为  $4.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 上述结论与实验值相当接近, 并且比之采用 EAM 镶嵌原子势所作模拟得到的结果更佳, 说明 FS 势可以用来处理象液铜这样较复杂的无序体系. 本文指出了升温速率在金属熔化过程中所起的作用.

**关键词:** FS 势, 分子动力学模拟, 升温熔化过程, 金属铜

**中图分类号:** O643

无序体系的短程结构及其熔化过程中的结构演变信息很难由实验获得, 因此计算机模拟技术便成为了解这些信息的重要手段. 虽然液态体系结晶的分子动力学模拟自 1950 年开始以来在金属的熔化、结晶方面有所报导, 但进展却相当缓慢<sup>[1-4]</sup>.

近年来, 随着计算机技术以及描述金属体系的经验、半经验多体势的发展, 这方面的工作也取得了巨大的成功. 迄今为止, 对金属及合金的力学、热力学性质的计算机模拟偏重于固体性质研究, 多采用基于有效介质理论的多体作用势 EAM (embedded atom method)<sup>[3, 5-7]</sup>. 而对于另一重要的原子间相互作用势——FS (Finnis-Sinclair) 势的应用也仅集中在几个体系, 如 Au、Ag、Ni-Al 等<sup>[8-10]</sup>, 在金属铜微观结构的计算机模拟方面的应用未见报导. 本文采用 FS 多体势和分子动力学技术, 模拟纯铜金属的熔化行为. 利用双体分布函数、均方位移及相应体系的体积、能量关系, 考查纯铜升温过程中的微观结构转变特性. 结果表明, 在纯铜金属熔化的计算机模拟中, 采用 FS 势具有更佳的模拟结果.

## 1 FS 相互作用势模型

原子间的相互作用势是分子动力学模拟的基础. 本模拟采用其 FS 形式<sup>[11]</sup>, 这一形式是将紧束缚理论<sup>[12]</sup>与电荷守恒合并考虑<sup>[13-14]</sup>后运用第二动

量近似得到的, 以一组成对出现的项  $\Phi(R_{ij})$  的和的平方根的形式来反映多体内聚量. 按照 FS 势理论, 单一原子系统中某原子  $i$  所具有的能量为

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(R_{ij}) - \left[ \sum_j \Phi(R_{ij}) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中等号右边的第一项为传统的对势部分, 对间距较小的原子来讲是一个很强的排斥作用. 第二项表示电子密度的贡献, 可以通过紧束缚近似中跳跃积分的平方求和得到. 式中  $i, j$  表示原子序号,  $R_{ij}$  表示原子间距,  $V(R_{ij})$  表示  $j$  原子对  $i$  原子的对势贡献,  $\Phi(R_{ij})$  表示  $j$  原子在  $i$  原子位置处形成的电子云密度. 式 (1) 求和遍及所有原子. 模拟中采用 Ackland 等<sup>[15]</sup>拟合得到的函数形式:

$$\Phi(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 A_k (R_k - R_{ij})^3 H(R_k - R_{ij}) \quad (2)$$

$$V(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - R_{ij})^3 H(r_k - R_{ij}) \quad (3)$$

式 (2)、(3) 中, 势的有效作用范围通过 Heaviside 函数  $H(x)$  来体现: 当  $x > 0$  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, 模拟中所取各参数如表 1<sup>[15]</sup> 所示. 由于本模拟仅涉及纯金属, 所以参数  $A_3 \sim A_6$ 、 $R_3 \sim R_6$  的值均为零.

表 1 FS 势参数<sup>[15]</sup>

Table 1 The parameters of FS(Finnis-Sinclair) potential for copper

$a$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$A_1$	$A_2$
3.615	61.735	-108.185	57.000	-12.888	39.164	0	10.037	17.064
$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$R_1$	$R_2$	
1.225	1.202	1.154	1.050	0.866	0.707	1.225	0.990	

## 2 分子动力学模拟技术

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, 给出原子的瞬时速率、位置变化, 通过经典统计方法进行处理, 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。

本模拟在 500 个粒子的立方盒子中进行, 通过施加周期性边界条件使系统成为无限。模拟环境取 101 Pa, 并采用 Andersen 的常压方法<sup>[16]</sup>加以控制。首先将 500 个原子按照 fcc 构型放入立方盒子, 按照 300 K 下的 Maxwell-Boltzman 速率分布随机赋予每个原子速率值; 之后运行时间步长为  $5 \times 10^{-15}$  s 的等温过程, 让系统驰豫 8 000 步; 然后分别以  $4 \times 10^{12}$ 、 $8 \times 10^{11}$ 、 $4 \times 10^{11}$  K·s<sup>-1</sup> 的速率升温, 间隔一定时间记录一次体系的构型, 每一构型驰豫 4 000 个时间步, 直至 1 900 K。

## 3 结构分析方法

### 3.1 双体分布函数

双体分布函数 (pair correlation function, PCF) 被广泛用来描述液态和非晶态的结构特征, 是一个重要的形态谱参数, 通常定义为<sup>[17]</sup>

$$\rho g(r) = N^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r + R_i - R_j) \right\rangle \quad (4)$$

其中  $g(r)$  描述了一个原子周围其它原子按距离的

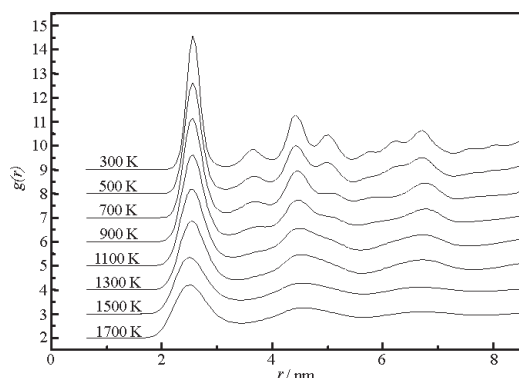


图 1 升温过程的双体分布函数曲线

Fig. 1 The partial pair correlation function during the heating process

heating rate:  $8 \times 10^{11}$  K·s<sup>-1</sup>

分布情况, 反映了以一个粒子为中心, 在半径  $r \sim (r + dr)$  的空间范围内发现另一个粒子的概率;  $\rho$  是系统的平均数密度;  $R$  是原子的位置;  $\langle \rangle$  表示时间平均;  $\delta$  是 Dirac 函数;  $N$  为原子数。

### 3.2 均方位移

粒子位移平方的平均值称为均方位移 (mean square displacement, MSD), 其定义为

$$\text{MSD} = N^{-1} \left\langle \sum_i |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (5)$$

其中  $\vec{r}_i(0)$  为粒子  $i$  在零时刻的位矢;  $\vec{r}_i(t)$  为粒子  $i$  在  $t$  时刻的位矢。

根据爱因斯坦扩散定律, 均方位移随时间的变化表征了液态金属粒子的扩散行为, 且有关系式

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \text{MSD} = c + 6Dt \quad (6)$$

其中  $c$  为常数,  $D$  为扩散系数。

### 3.3 原子的平均内能

体系的内能由动能和势能两部分组成。原子的势能是其位置的函数, 原子的动能则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之后, 通过求解牛顿运动方程得到其速率, 从而最终求得的。由于原子的位置及运动速率都直接受温度变化的影响, 因而原子的平均内能随温度的变化而变化。当发生液固相变时, 其内能会出现急剧改变。

### 3.4 模拟元胞的体积

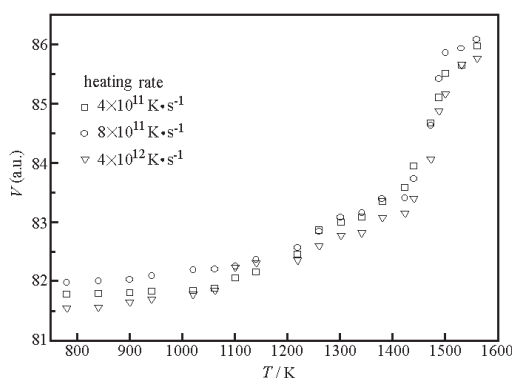


图 2 升温过程中体积随温度的变化

Fig. 2 Volume vs temperature during the heating process

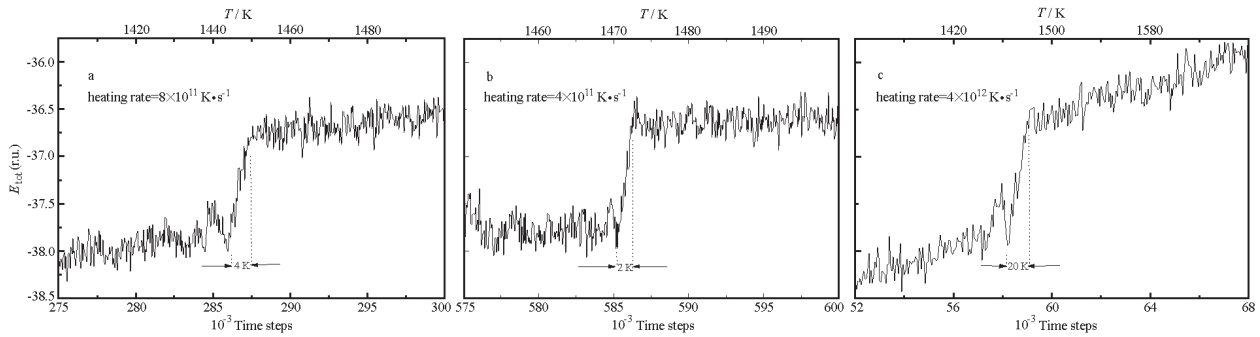


图3 升温过程体系能量与时间步长的关系

Fig. 3 Energy vs time steps during the heating process

在常温常压的模拟条件下,体系元胞的形状大小一定要发生变化以维持体系内、外压力的平衡,即元胞的体积会随温度而变化,是温度的函数,类似于原子的平均内能.当发生液固相变时,模拟元胞的体积也会出现急剧的变化.

#### 4 结果分析

图1所示是在  $8 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  的速率下体系升温过程的双体分布函数.从中可以看出,随着温度的升高,双体分布函数的第一峰逐渐变低、变缓,表明每个原子第一近邻原子的数目逐渐减少,相邻原子间成键的几率也逐渐减小.同时,双体分布函数的第二峰也有相当明显的渐低、渐缓的趋势.这些都表明随着温度的升高,金属Cu原子的短程有序度不断下降,而无序度则不断得到增强.

图2描述了模拟体系在上述升温过程中体积随温度变化的关系.可以看出,在温度低于1000K时,体积随温度的变化不十分明显;在1000~1440K范围内,体积基本上随温度的升高呈线性缓慢增加;当温度升至1440K时,体积突然大幅度增加.

图3(a)给出了速率为  $8 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时的升温过程中体系的能量随时间的变化关系.由图可见,在温度升至1440K之后,约经过了1200个时间步后,能量突然大幅度地增加,在持续了1000步左右之后趋于稳定.为确定此位置是体系熔化为液态的位置还是发生某种固态相变的位置,考虑体系是否具有流动性,因此做出对应于此过程的均方位移随时间变化的曲线,如图4.从图4可以看出,在262500时间步 ( $T=1350 \text{ K}$ ) 以前,MSD几乎为零,说明体系没有流动,是固态;在262500~286200时间步 ( $T=1350 \sim 1444 \text{ K}$ ),MSD虽然呈线性增加,但由其斜率极小可判断体系仍不具备流动性,是一个加速储能的阶段;但在286200时

间步 ( $T=1444 \text{ K}$ ) 之后,MSD呈线性迅速增加.从该直线的斜率可估算出其扩散系数为  $4.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,与Cu在熔点处的扩散系数实验值  $3.97 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  相近<sup>[18]</sup>,故可以断定此时体系已处于无序的液态结构,熔化温度为1444K.这一模拟结果与实验测得的Cu的熔点1360K也很接近,偏差仅为5.8%.由于模拟体系的粒子数目有限,由三维周期性边界条件构成了赝无限,以及采用了近似的原子间的相互作用势等原因,模拟结果与实测熔点有一定偏差的情况是比较普遍的<sup>[19-20]</sup>.但与采用镶嵌原子势(EAM)所得的模拟结果<sup>[7]</sup>比较,本模拟所得扩散系数和熔化温度均明显优于EAM的结果.这说明FS势用来处理铜这样的比较复杂的无序体系是可行且有一定优势的.

由图3(a)可看出,伴随着熔化过程,体系经过1000步左右的时间段之后才趋于稳定.为确定此时间段内体系变化最剧烈的时刻,作出此升温过程中体系平均内能(采用约化单位r.u.(reduced unit))对温度的变化率随温度的变化曲线(图5).由此曲线可知体系能量最剧烈的变化点出现在

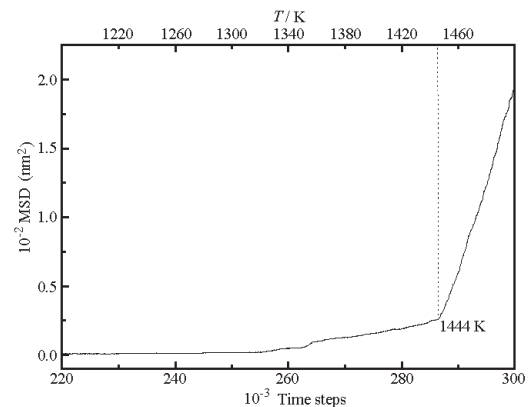


图4 均方位移随时间步长的变化

Fig. 4 The variation of mean square displacement vs time steps

heating rate:  $8 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 1 time step =  $5 \times 10^{-15} \text{ s}$

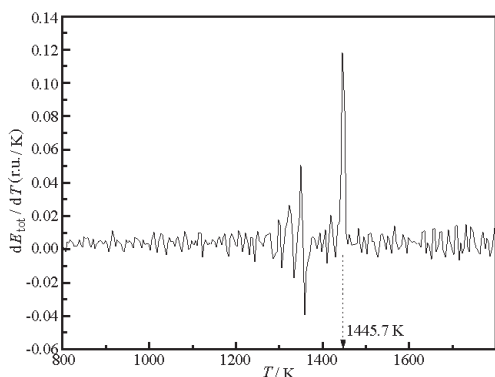


图5 能量梯度随温度的变化

Fig. 5 The variation of the grade of energy vs the temperature

heating rate:  $8 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$

$T = 1445.7 \text{ K}$  处。

图3(b)、3(c)是同一模拟体系分别在升温速率为  $4 \times 10^{11}$  和  $4 \times 10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  情况下能量随时间的变化曲线。由图可见,升温速率直接影响了熔化过程中能量随时间急剧增加阶段所历经的温度间隔。当升温速率为  $4 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时(图3b),能量的急增段所对应的温度间隔  $\Delta T \approx 2 \text{ K}$ ; 当升温速率为  $8 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时(图3a),  $\Delta T \approx 4 \text{ K}$ ; 而当升温速率为  $4 \times 10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时(图3c),  $\Delta T \approx 20 \text{ K}$ 。可见,随着升温速率的加大,熔化过程所需的温度差也增大,这是与分子热运动理论相一致的。在升温熔化过程中,金属Cu体系的能量变化直接导致了其结构的变化。随着温度的升高,原子热运动速率逐渐增大,平均动能增大,因而任一原子与其他原子碰撞并分离的几率就更大,从而使短程有序度不断降低,无序度不断得到增强。同时,系统体积的增大以及原子不停的无规则热运动使得各原子间的相对位置不断地发生着变化,从而使整个体系的势能随之发生变化。这样,在温度和体积的变化达到熔化点时,体系内能的变化达到极剧烈的程度。该剧变表征原子处于极不稳定的状态,受到微扰(甚至可自发地)即可发生相变,在极短的时间内系统达到能量极小的稳定态,从而形成相应的新构型。在整个变化过程中,升温速率的大小直接影响着同温度下体系的有序度:升温速率较小时,体系内各原子受热较均匀,各温度下系统的整体有序度就比较高,系统的整体趋同性也比较强。因此,当体系升温接近相变熔化点时,系统温度、体积再继续变化所导致的相变就会更加剧烈,相应地,其结构转变过程所持续的时间就比较短。

由图3我们还发现,本模拟的熔化过程与升温

速率大致呈线性关系,这一变化的总趋势虽然与分子热运动理论一致(理论上在准静态过程中熔化开始、结束的点同温,实际中加热速率越小越接近理想情况),但呈现如此良好的线性关系在理论、实验及其他模拟中尚未见报导,有待进一步研究。

## 5 结论

(1) 在给定模拟条件下,模拟计算出金属铜的熔化温度为  $1444 \text{ K}$ , 对应的体系扩散系数为  $4.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。模拟结果表明,与以往所用的其他作用势相比,用FS多体势进行的纯铜熔化行为的分子动力学模拟所得结果更佳。

(2) 升温加热速率直接影响了同温度下体系的整体趋同性,决定了熔化过程所历经的温度间隔。表明低速加热可以减小熔化过程的温差,更接近于理想状态熔化过程的起点、终点为同温的结论。

## References

- Daw, M. S.; Baskes, M. I. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, **50**: 1285
- Daw, M. S.; Baskes, M. I. *Phys. Rev.*, **1984**, **B29**: 6443
- Foiles, S. M.; Baskes, M. I.; Daw, M. S. *Phys. Rev.*, **1986**, **B33**: 7983
- Foiles, S. M. *Phys. Rev.*, **1985**, **B32**: 3409
- Daw, M. S. *Surf. Sci. Lett.*, **1986**, **166**: L161
- Li, X. P.; Han, Q. Y. *Acta Metallurgica Sinica*, **1995**, **31**(8): A356 [李小平, 韩其勇. 金属学报(*Jinshu Xuebao*), **1995**, **31**(8): A356]
- Wang, L.; Bian, X. F.; Li, H. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2000**, **13**(5): 544 [王丽, 边秀房, 李辉. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2000**, **13**(5): 544]
- Guan, L.; Wu, A. L.; Zhang, X. R. *Chinese Journal Computational Physics*, **2001**, **18**(4): 17 [管立, 吴爱玲, 张晓茹. 计算物理(*Jisuan Wuli*), **2001**, **18**(4): 17]
- Gu, T. K.; Qi, Y. H.; Qin, J. Y. *Chinese Journal Computational Physics*, **2001**, **18**(1): 67 [谷廷坤, 齐元华, 秦敬玉. 计算物理(*Jisuan Wuli*), **2001**, **18**(1): 67]
- Guan, L.; Wu, A. L.; Zhang, X. R. *Journal of Optoelectronics Laser*, **2001**, **12**(7): 356 [管立, 吴爱玲, 张晓茹. 光电子激光(*Guangdianzi Jiguang*), **2001**, **12**(7): 356]
- Finnis, M. W.; Sinclair, J. E. *Phil. Mag. A*, **1984**, **50A**(1): 45
- Cyrot, F. *J. Phys. Chem. Solids*, **1968**, **29**: 1235
- Ackland, G. J.; Finnis, M. W.; Vitek, V. *J. Phys. F*, **1988**, **18**: L153
- MacDonald, A. H.; Taylor, R. *Can. J. Phys.*, **1984**, **62**: 796
- Ackland, G. J.; Vitek, V. *Phys. Rev.*, **1990**, **B41**: 10324
- Andsenerd, J. *Phys. Condens. Matter.*, **1989**, **1**: 8985
- Waseda, Y. *The structure of non-crystalline materials*. New York: McGraw-Hill, 1980: 292



- 18 Roderick, I. L. ; Guthrie; T. I. The physical property of liquid Metals. Oxford: Clarendon Press, 1987: 34
- 19 Shuichi, N. ; Fumiko, Y. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **84**: 1803
- 20 Holender, J. M. *Phys. Rev.*, **1990**, **B41**: 8054

## Molecular Dynamics Simulations of the Heating and Melting Processes of Metal Cu\*

Zhang Tao      Zhang Xiao-Ru      Wu Ai-Ling      Guan Li      Xu Chang-Ye

( School of Physics and Micro Electron of Shandong University, Jinan 250061 )

**Abstract** A Series of simulations of the heating and melting processes of metal Cu have been carried out by means of the constant-temperature, constant-pressure molecular dynamics simulation technique. The Finnis-Sinclair(FS) potential was used to describe the inter-atomic interactions in the simulation. To reveal the structural evolution of Cu during the melting process, the pair correlation function, mean square displacement, etc. were calculated. It is shown that metal Cu melts at 1 444 K during the heating process, and its diffusion constant is about  $4.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at this melting point. These results are in better line with experiment than those of simulations using the embedded-atom method, which indicates that the FS potential is suitable for disordered systems such as liquid Cu. The heating rate turns out to be very important during the heating processes.

**Keywords:** FS potential, Molecular dynamics simulation, Heating and melting processes, Metal Cu

Received: January 14, 2003; Revised: March 24, 2003. Correspondent: Zhang Tao(E-mail: venesszh@sdu.edu.cn; Tel: 0531-8392462).

\*The Project Supported by NSFC(50071028) and NSF of Shandong Province(Y2002F11)