

分子动力学模拟中 计算元胞尺寸对计算结果的影响*

罗旋 费维栋

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

钱革非

(黑龙江省水利水电勘测设计研究院, 哈尔滨 150080)

王煜明

(吉林大学, 长春 130023)

摘要 用分子动力学模拟方法研究材料界面时恰当选取计算元胞的大小,既能满足机时要求又可减少尺寸效应对计算结果的影响.结果表明,在模拟界面的弯曲力学行为时,计算元胞中的原子数在1000个左右,计算结果与宏观规律符合很好.

关键词 分子动力学, 界面, 弯曲行为

目前,用分子动力学模拟方法研究表面界面问题、薄膜生长、超晶格材料以及纳米材料等方面的工作越来越多⁽¹⁻⁴⁾.但是无论用分子动力学解决哪类问题,都涉及计算元胞的选取.以往大都选用300—500个原子作为计算元胞⁽⁵⁻⁸⁾,这些工作涉及的都是一种晶格结构,虽然计算结果很好,但计算中并未明确指出计算元胞的尺寸效应已小到可以忽略的程度.如果计算象Ag/Ni这样的由两种晶格结构组成的界面问题,首先面临的就是要选用大小合适的计算元胞.如果计算元胞太大,计算中就要涉及很多原子相互作用,势必要浪费机时,且不易获得结果;若计算元胞太小,尺寸效应必然存在.本文对不同计算元胞尺寸用分子动力学模拟Ag/Ni界面的力学性能问题,得出了合理的元胞尺寸.

1 原子间相互作用势

模拟工作中所用的势函数选为对势 Lennard-Jones 势.对于 N 个原子体系,总势能 E 为

$$E = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) = 2\epsilon N \sum_{j \neq i}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中, N 表示总粒子数; r_{ij} 是第 j 到第 i 个原子间的距离; σ 和 ϵ 是 L-J 势参数,可由实验数据求得.

当晶体处于平衡状态时,有下列关系存在

* 收到初稿日期: 1995-10-06, 收到第二次修改稿日期: 1996-03-20

本文通讯联系人: 罗旋, 哈尔滨(150001)哈尔滨工业大学 433 信箱

$$\partial E / \partial r|_{r=r_0} = 0, \quad \partial^2 E / \partial r^2|_{r=r_0} = \beta r_0 / K, \quad E|_{r=r_0} = E_b \quad (2)$$

其中, r_0 为达到平衡时最近邻原子间距, β 为由晶格结构决定的一个系数, K 为压缩系数, E_b 为结合能.

对于面心立方结构, 由式(2)可以得出⁽⁹⁾: $r_0 = 1.09\sigma$, $\varepsilon = -E_b / 8.6 N$ (N 亦为总粒子数), $\sigma = (75\varepsilon / K)^{1/3}$.

上述结论只对面心立方晶体成立. 对于界面, 其势参数采用标准结合规则确定, 即对距离作算术平均, 对能量作几何平均, 由此得到界面上的势参数为

$$\sigma_3 = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$$

$$\varepsilon_3 = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}$$

其中, ε_1 , σ_1 和 ε_2 , σ_2 分别代表上、下两种材料块体内的势参数⁽¹⁰⁾

对于 Ag-Ni 体系, 其势参数见文献(11, 12).

2 模型设计及模拟方法

2.1 计算元胞的选取

取 3 种不同尺寸的纯金属银块和镍块, 按相同晶体学取向形成 Ag / Ni 界面, 界面所在平面为 (110) 面, 界面取向为 [110] 方向, 即 $(110)_{\text{Ag}} // (110)_{\text{Ni}}$, $[110]_{\text{Ag}} // [110]_{\text{Ni}}$. 原子分别按理想的 Ag 和 Ni 晶格排列, x 轴取 $[1\bar{1}0]$ 方向, y 轴沿 [110] 方向, z 轴沿 [100] 方向. 考虑到原子排列的周期性, 只选取 x, y 两方向上的准二维界面作为计算元胞. 这 3 种不同尺寸的计算元胞分别是 120 个 Ag 原子 / 184 个 Ni 原子, 228 个 Ag 原子 / 344 个 Ni 原子, 402 个 Ag 原子 / 624 个 Ni 原子.

2.2 模型设计

将所研究的界面系统即计算元胞分为内外两区: 在内区中存在失配位错, 原子单个地弛豫; 外区是边界区, 作用在于保证内区中缺陷的存在, 外区中的原子不单独考虑弛豫, 而是保持相对固定, 但可以作集体平移.

外区原子集体平移(这里是集体向下平移)后, 对计算元胞内的所有原子进行静态弛豫, 即计算每个原子与周围原子间的势, 由此求出周围的所有原子对它的作用力, 这个原子所受的合力方向是势函数的最大梯度方向. 根据合力的大小和方向确定该原子的位移量和位移方向. 对所有的原子做这种计算后, 将原子分别按所计算出的位移进行调整.

重复上述过程, 直至在一定外力作用下原子分配达到基本平衡, 外区再继续施加外力, 再重复上述过程, 最终达到所要求的程度.

2.3 势函数的作用范围

模拟工作中, 由于要对 N 个原子求和, 而势函数的作用范围又很长, 故为计算简便、节约时间, 对势函数取一级近似, 其截断半径 $r_c = 2.5r_0$.

2.4 模拟中各个量均采用归一化单位

为减小误差, 对势作归一化处理, 则方程化为无量纲方程, 此时能量 $\varepsilon_{\text{Ag}} = 0.3442 \text{ eV} = 5.5$

$\times 10^{-20}$ J, 长度 $l_{\text{Ag}} = 0.26385 \text{ nm} = 2.6385 \times 10^{-10} \text{ m}$, 力 $F_{\text{Ag}} = 48\varepsilon_{\text{Ag}} / l_{\text{Ag}} = 10^{-12} \text{ N}$, 时间 $\tau_{\text{Ag}} = [(m_{\text{Ag}} l_{\text{Ag}}^2) / (48\varepsilon_{\text{Ag}})]^{1/2} = 3.816 \times 10^{-11} \text{ s}$, 温度 $T^* = \varepsilon_{\text{Ag}} / k_{\text{B}} = 4.02 \times 10^3 \text{ K}$ (k_{B} 为 Boltzmann 常数, m_{Ag} 为 Ag 的原子质量).

2.5 分子动力学算法

运动方程的数值积分采用 Verlet 算法^(13,14), 时间步长取 $t = 1.00 \times 10^{-2} \tau_{\text{Ag}}$, 体系温度为 300 K.

3 计算结果与讨论

3.1 三种元胞在弯曲过程中的原子排布

图 1 是不同元胞尺寸的 Ag/Ni 界面在弯曲过程中计算的原子排布图. 从中可以发现, 由于两种晶格的错配使得界面(图中箭头所指处)呈周期性波动(这种界面结构与 Cu/Pd 金属多层膜的界面结构相似), 但界面的起伏不大, 约为三、四个原子层. 由图 1 可以看出, 计算元胞尺寸越大, 界面处原子波动越明显, 也越能反映出真实的界面结构.

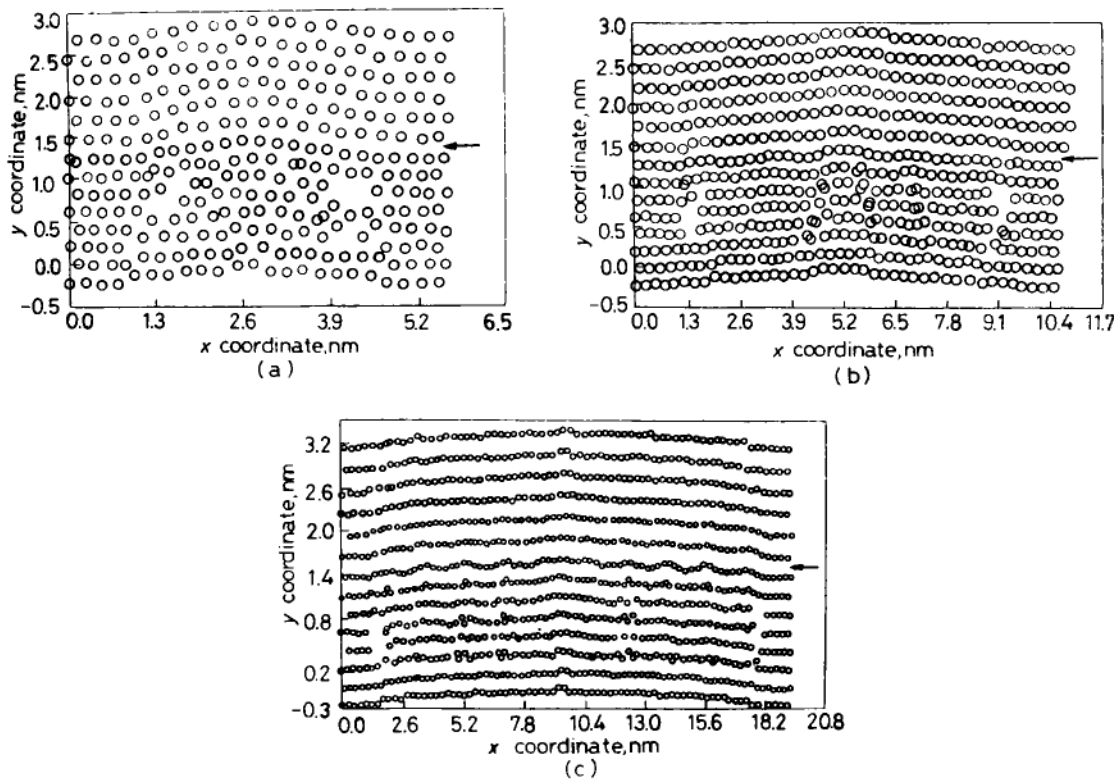


图 1 不同元胞尺寸下 Ag/Ni 界面在弯曲过程中的原子排布图

Fig.1 Atomic configuration of Ag/Ni interface during bending process

(a) Ag: 120 atoms, Ni: 184 atoms

(b) Ag: 228 atoms, Ni: 344 atoms

(c) Ag: 402 atoms, Ni: 624 atoms

3.2 三种元胞在弯曲过程中的应力-位移曲线

图2是3种界面在弯曲过程中的应力-位移曲线. 从中可以看到, 当计算元胞的尺寸较小时(约300个原子, 见图2中曲线1), 应力-位移曲线有拐点, 但当计算元胞的尺寸逐渐增大时, 二者的关系就越来越接近直线, 当计算元胞中的原子数为1000左右时, 应力-位移之间已成线性关系(见图2中曲线3), 与Hooke理论相符合. 因而计算元胞中的原子数在1000左右时, 模拟结果即可代表Ag/Ni界面在弯曲过程中的宏观规律.

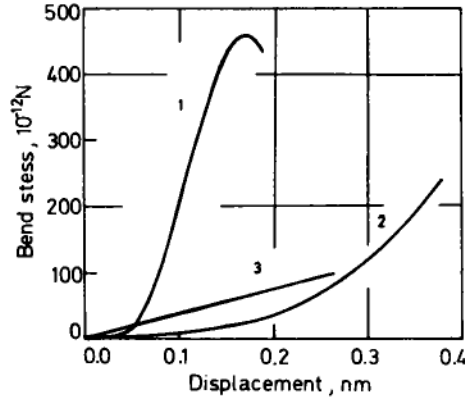


图2 不同元胞尺寸下Ag/Ni界面在弯曲过程中的应力-位移曲线

Fig.2 Stress-displacement curves of Ag/Ni interface during bending process

1— Ag: 120 atoms, Ni: 184 atoms

2— Ag: 228 atoms, Ni: 344 atoms

3— Ag: 402 atoms, Ni: 624 atoms

4 结 论

提供了研究双相材料界面弯曲力学行为的一种理论方法. 计算元胞中的原子数在1000左右时, 能够比较真实地反映Ag/Ni界面在弯曲状态下的力学性质.

参 考 文 献

- 1 Rice B M, Murthy C S, Garret B C. *Surf Sci*, 1992; 276: 226
- 2 Blaisten-Barojas E, Zachariah M R. *Phys Rev*, 1992; 45B: 4403
- 3 Rahman T S, Black J E. *Phys Rev*, 1993; 45B: 5530
- 4 Tomonori I, Khor K E, Sarma D. *Phys Rev*, 1989; 40B: 9715
- 5 Ethier S, Lewis L J. *J Mater Res*, 1992; 7: 2817
- 6 Yan H, Hu X, Jonsson H. *Surf Sci*, 1994; 316: 181
- 7 Todd B D, Lynden-Bell R M. *Surf Sci*, 1993; 281: 191
- 8 Yang L Q, Rahman T S. *Surf Sci*, 1992; 278: 407
- 9 吴代鸣. 固体物理学. 长春: 吉林大学出版社, 1986: 55

- 10 Herman M A, Sitter H. In: Panish M B ed., *Molecular-Beam Epitaxy*, Berlin: Springer, 1989: 89
- 11 Shu Zhen, Davies G J. *Phys Status Solidi*, 1983; 78a: 595
- 12 Kittle C 著, 杨顺华等译. 固体物理导论. 北京: 科学出版社, 1979: 25
- 13 Rahman A. *Phys Rev*, 1964; 136A: 405
- 14 Verlet L. *Phys Rev*, 1967; 98: 159

EFFECT OF CALCULATION CELL SIZE ON RESULTS OF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

LUO Xuan, FEI Weidong (Harbin Institute of Technology, Harbin 150001), QIAN Gefei (Heilongjiang Provincial Survey Design and Research Institute of Hydraulic Power, Harbin 150080), WANG Yuming (Jilin University, Changchun 130023)
(Manuscript received 1995-10-06, in revised form 1996-03-20)

ABSTRACT It is necessary to select a suitable size of calculation cell to study the interface by molecular dynamics method, which should both save the calculation time and reduce the effect of the cell size on the results of simulation. The present study indicated that when the cell contains about 1000 atoms, the simulation results are agreement with the macro-law.

KEY WORDS molecular dynamics, interface, bending behaviour

Correspondent: LUO Xuan, Campus Box 433, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001