

非晶态合金 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 结构的计算机模拟 (II)

边界条件对模型结构的影响

陈 金 昌 王京汉 李德修

(北京师范大学物理系) (云南大学物理系)

程先安 王绪威 陈秉玉

(北京航空学院应用数学物理系)

1985 年 10 月 18 日收到

提 要

本文用计算机制作的模拟 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 非晶态合金的结构模型作为初始位形, 分别在自由边界、固定边界、周期边界和准动态平衡边界条件下, 用不同于以往的松弛方法进行了能量极小化计算. 通过分析和对比松弛前后各模型的各种结构参数的变化, 讨论了各类边界条件对松弛模型结构的影响.

一、引 言

在非晶态物质模型化的研究中, 边界条件对模型结构、模型化的结果与实际结构的相容性关系极大. 早期在实验室里用钢球制作的硬球无规密堆模型, 大多是施加一些特殊的或不规则的边界条件, 以强化约束得到不规则排列的非晶态结构^[1-3]. 稍后, 人们开始用计算机技术来模拟硬球无规密堆结构及实际非晶态合金的结构. 在能量极小化的计算中, 也必须引入一定的边界条件. 早期在讨论单组元无序结构时, 使用最多的大致有两类: 自由边界和周期边界^[4]. 以后对二元无序结构的讨论, 基本上也都是沿用这两类边界条件.

理论上, 我们所做的有限模型应该是无限大结构的一部分, 它可以不加修改地与类似的结构相容. 因此, 大多数人以为, 在对模型进行能量极小化的松弛计算时, 应当加上一定的边界约束, 以使模拟的结果更加符合客观的物理要求. 但是, 不同的边界条件对结构模型各类参数的影响究竟如何; 在不同的情况下对边界条件应如何处理; 哪些因素对边界效应的影响最大, 目前还没有明确的答案. 对模型化的研究, 边界条件一直是一个实际存在而又未得到认真讨论的问题.

本工作作用与以往不尽相同的松弛程序, 对用计算机制作的 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ ^[5] 结构模型, 在不同的边界条件下进行了松弛计算. 通过比较不同松弛结果的结构参数, 讨论边界效应对模型结构的影响.

二、松 弛 计 算

1. 假 设

我们把用计算机制作的模拟 Ni_6B_6 结构的硬球无规密堆模型作为松弛计算的初始位形,并且认为由于制作模型时引入了 r_c 判据^[5],已使体系基本包含了与实际结构相接近的化学短程序.因此,所有根据初始位形计算出的结构参数,如系统能量 Φ_0 ,各个部分简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 和角分布函数 $n(\theta)$,就是我们以下赖以比较和讨论的基础.

关于系统能量,是以双体势近似进行计算的.即系统能量

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i>j} u_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

其中原子间的相互作用采用截尾的 Morse 势

$$u_{ij}(r_{ij}) = \epsilon_{ij} \{ \exp(-2\alpha_{ij}(r_{ij} - r_{0ij})) - 2\exp(-\alpha_{ij}(r_{ij} - r_{0ij})) \}, \quad (2)$$

而

$$\epsilon = \begin{cases} 1 & r_{ij} \leq 2D_{\text{Ni}} \\ 0 & r_{ij} > 2D_{\text{Ni}} \end{cases} \quad (D_{\text{Ni}} \text{ 为 Ni 原子直径}), \quad (3)$$

i, j 分别代表 Ni 和 B. (2) 式中各参数 ϵ_{ij} , α_{ij} 和 r_{0ij} 的数值见表 1.

表 1 模型中势函数的参数值

α_{NiNi}	ϵ_{NiNi}	$r_{0\text{NiNi}}$	α_{BB}	ϵ_{BB}	$r_{0\text{BB}}$	α_{BNi}	ϵ_{BNi}	$r_{0\text{BNi}}$
3.000	1.000	2.550 Å	4.384	0.050	1.760 Å	3.550	2.000	2.155 Å

2. 计 算

对初始位形的松弛用共轭梯度法,分别在自由边界、固定边界(以模型的自然表面原子层作刚性边界)、周期边界和准动态平衡边界(非固定的自然表面原子层)条件下进行.以往人们对模型的松弛都是逐一对模型中的球进行计算^[6].这种方法是通过把球逐个地移到其受力最小的位置,而使系统逐渐地趋于较低的能态.我们的方法则是首先考虑使系统的能量取极小值,然后再由此确定模型中每个球的新位置.即相当于通过使模型中所有的球作整体协同移动而使系统逐渐趋于较低的能态.

在松弛计算中,引入了一个位移分数 f ,其目的主要是避免计算所得到的原子位移太大而使松弛偏离原子的实际过程.

我们以不同的 f 对半径为 $4.5D_{\text{Ni}}$ 和 $5D_{\text{Ni}}$ 的初始位形进行了松弛.所有结构参数是分别对模型中心半径为 $2D_{\text{Ni}}$ 和 $3.5D_{\text{Ni}}$ 范围内的原子取平均的结果.

三、结 果

1. 体系的能量 Φ

图 1 给出了在不同的边界条件,不同的位移分数 f 下,体系在松弛过程中能量的变化

情况。从图 1 中可见,对于周期边界、固定边界和准动态平衡边界,当模型尺寸相同时,不同的位移分数对体系能量的影响并不大,即相同的初始位形,在不同的位移分数下松弛,最后结构基本上收敛于同一个能态。对于自由边界, f 的影响较为明显。但随着模型尺寸的增加, f 的影响逐渐减弱。

在模型尺寸及位移分数相同的情况下,对不同的边界条件,体系的能量变化是不同的。由图 1 可见,自由边界下降最利害,周期边界次之,准动态平衡边界和固定边界最小。

2. 模型的简约径向分布函数 $G(r)$ 及配位数

在不同的边界条件及位移分数下,对相同的初始位形都松弛了五十次,并且每松弛五次,就计算一次体系的各个部分简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 。这里我们只给出初始位形及松弛五十次后各体系的 $G_{ij}(r)$ 。(见图 2),并选择各边界条件下松弛的最好结果,与实验曲线^[7]作比较(见图 3)。表 2 给出了松弛五十次后,各体系的配位数。

由图 1 可见,松弛过程中,体系的能量都不全是等率下降的,凡是能量变化较剧烈的地方, $G_{ij}(r)$ 也都相应有明显较明显的变化。不同的边界条件,松弛过程中 $G_{ij}(r)$ 各峰的位

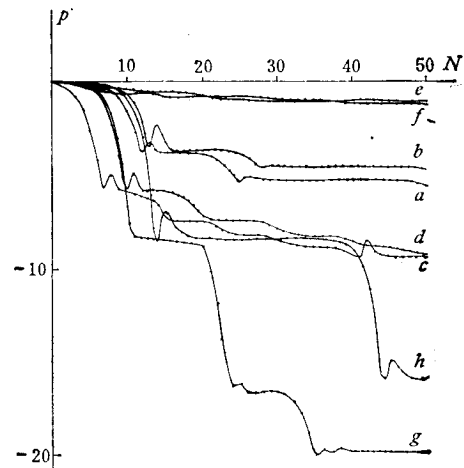


图 1 能量下降率随松弛次数的变化

a 为准动态平衡边界, $f = 0.005$, $R^1 = 4.5D_{Ni}$;
b 为准动态平衡边界, $f = 0.001$, $R = 5D_{Ni}$;
c 为周期边界, $f = 0.02$, $R = 4.5D_{Ni}$; d 为周期边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; e 为固定边界, $f = 0.02$, $R = 4.5D_{Ni}$; f 为固定边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; g 为自由边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; h 为自由边界, $f = 0.001$, $R = 4.5D_{Ni}$

1) R 表示模型的半径。以下皆同。

表 2 松弛五十次后各体系的配位数

配 位 数				松 弛 条 件
Ni-Ni	Ni-B	B-Ni	B-B	
8.5	4.5	8.0	1.0	实验值 ^[7]
8.3	4.2	7.7	1.2	初始位形
8.8	4.7	9.1	1.0	自由边界, $f = 0.005$
8.8	4.6	8.8	0.9	自由边界, $f = 0.001$
8.9	4.8	9.3	0.9	固定边界, $f = 0.02$
9.1	4.7	8.9	1.1	固定边界, $f = 0.005$
8.6	4.5	8.4	0.9	周期边界, $f = 0.02$
8.6	4.4	8.1	0.9	周期边界, $f = 0.005$
8.8	4.5	8.4	0.8	准动态平衡边界, $f = 0.005$
8.4	4.4	8.4	0.9	准动态平衡边界, $f = 0.001$

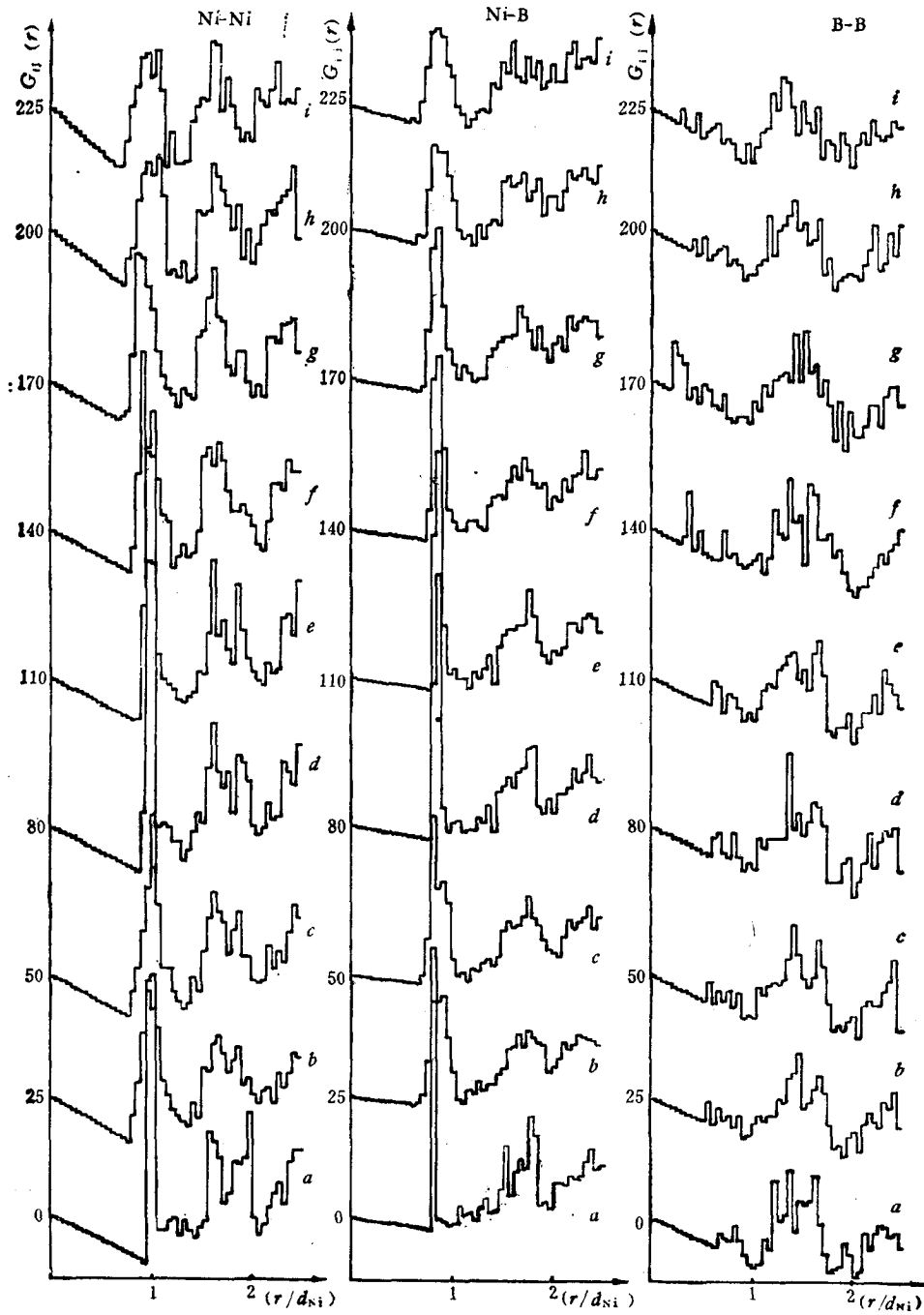


图2 各松弛体系的部分简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ a 为初始位形, $R = 7D_{Ni}$; b 为准动态平衡边界, $f = 0.001$, $R = 5D_{Ni}$; c 为准动态平衡边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; d 为周期边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; e 为周期边界, $f = 0.02$, $R = 4.5D_{Ni}$; f 为固定边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; g 为固定边界, $f = 0.02$, $R = 4.5D_{Ni}$; h 为自由边界, $f = 0.001$, $R = 4.5D_{Ni}$; i 为自由边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$

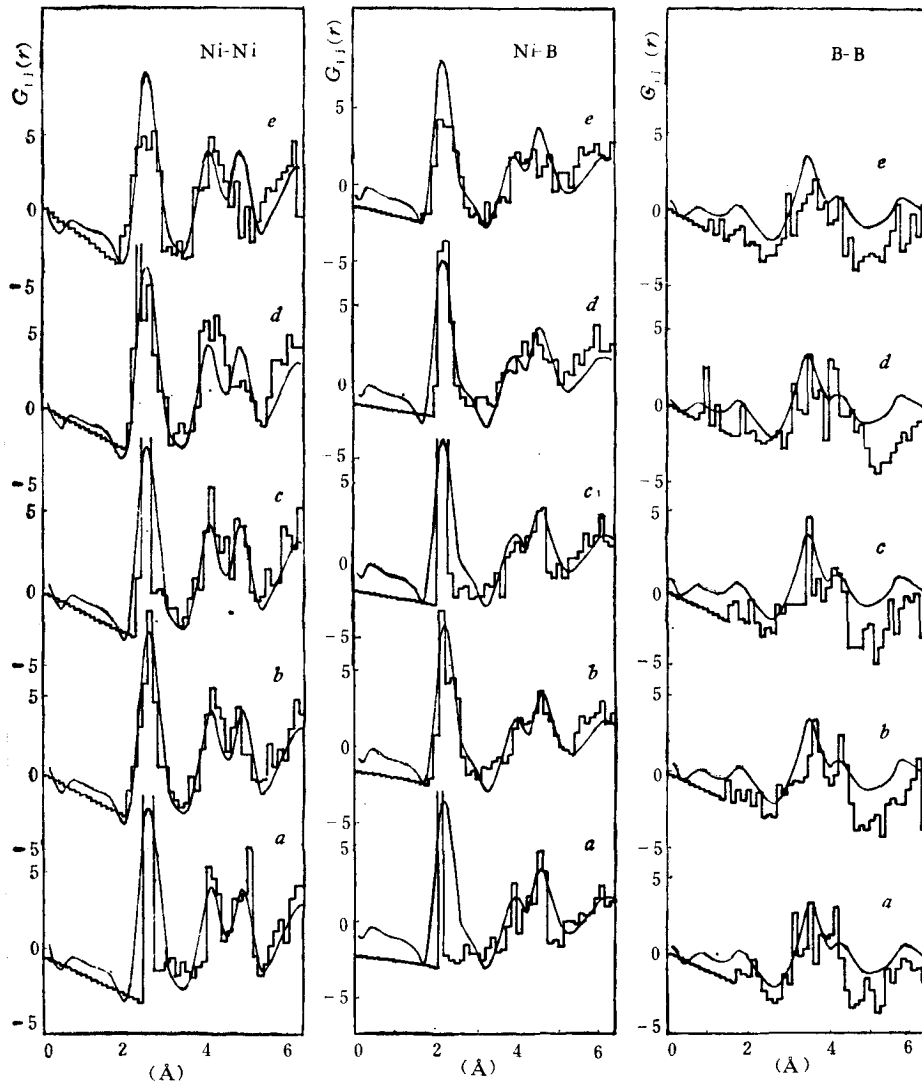


图3 计算的简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ (直方图) 与实验曲线的比较 a 为初始位形, $R = 7D_{\text{Ni}}$; b 为准动态平衡边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{\text{Ni}}$; c 为周期边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{\text{Ni}}$; d 为固定边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{\text{Ni}}$; e 为自由边界, $f = 0.001$, $R = 4.5D_{\text{Ni}}$

置和强度变化是不同的。对于相同的位移分数 f 和模型尺寸 R , $G_{ij}(r)$ 在自由边界条件下变化最大, 准动态平衡边界条件和固定边界条件下次之, 周期边界条件下变化最小。而对于相同的边界条件和模型尺寸, f 愈大, $G_{ij}(r)$ 的变化愈明显。

从表 2 中可见, 各个松弛体系在松弛过程中都伴随着配位数的增加。位移分数的值较大, 配位数的增加也较大。但对于不同的边界条件, 配位数的增加则不同。在自由边界和固定边界下松弛的结果, 配位数增加最大, 而周期边界和准动态平衡边界则较小。

3. 角分布函数 $n(\theta)$

图 4 给出了初始位形及不同边界和位移分数条件下, 各体系松弛五十次后的角分布

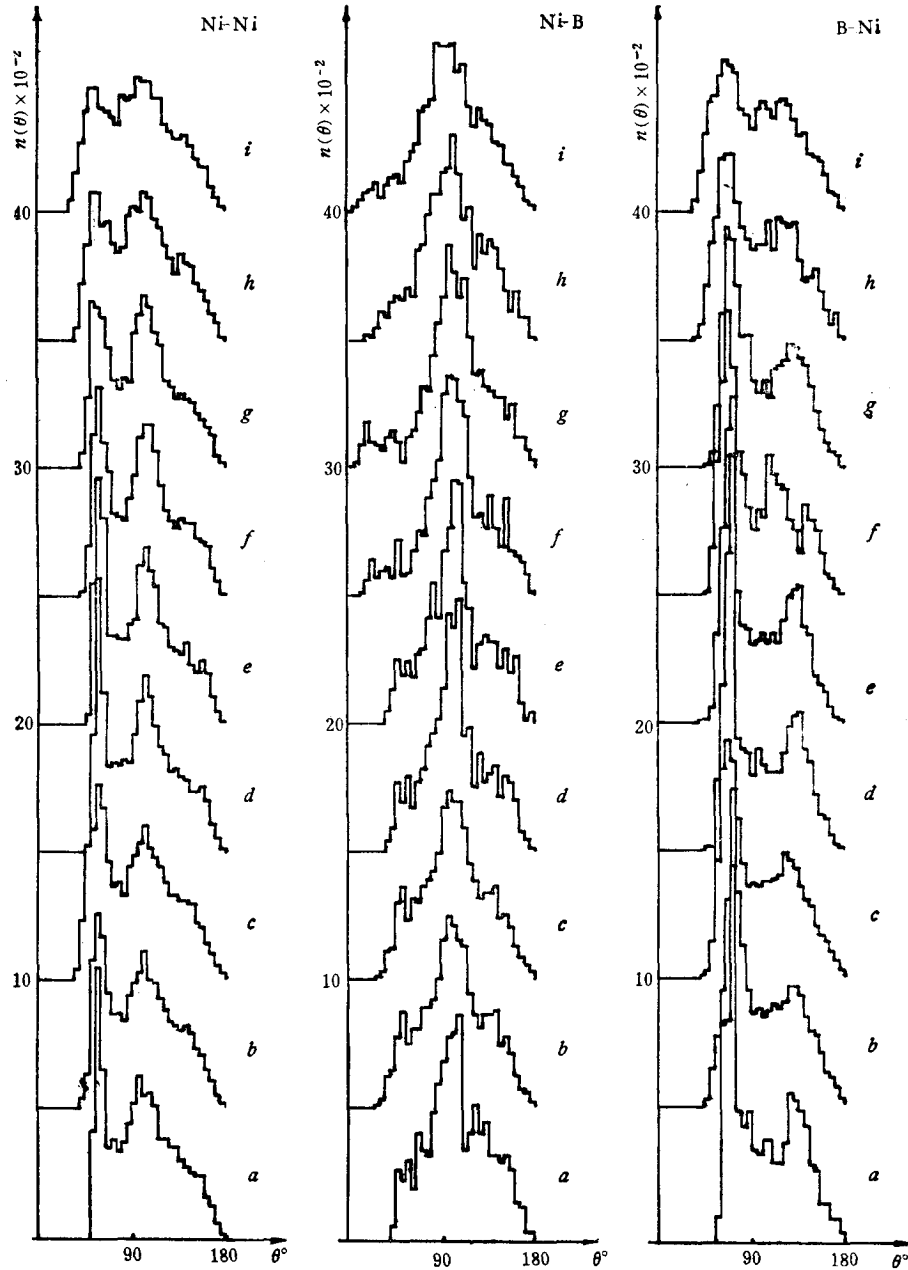


图 4 各松弛体系的角分布函数 $n(\theta)$ a 为初始位形, $R = 7D_{Ni}$; b 为准动态平衡边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; c 为准动态平衡边界, $f = 0.001$, $R = 5D_{Ni}$; d 为周期边界, $f = 0.02$, $R = 4.5D_{Ni}$; e 为周期边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; f 为固定边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$; g 为固定边界, $f = 0.02$, $R = 4.5D_{Ni}$; h 为自由边界, $f = 0.001$, $R = 4.5D_{Ni}$; i 为自由边界, $f = 0.005$, $R = 4.5D_{Ni}$

函数 $n(\theta)$ 。与初始值相比较, 松弛结果的各个分布峰的强度都有所降低, 并伴随着峰的宽化。但不同的边界条件下, 变化是不同的。在周期边界和准动态平衡边界下, $n(\theta)$ 的变化比较小, 这意味着其松弛结果基本保持了初始位形结构的拓扑短程序。在自由边界和固定边界条件下, $n(\theta)$ 的变化较大, 表明松弛结果在结构上与初始位形偏离也较大, 但随着模型尺寸的增大, 这种情况会得到改善。

4. 松弛模型的均匀性 η

根据定义^[5], 模型的均匀度

$$\eta_i = \left[\sum_a (\eta_i^a)^2 / n \right]^{1/2}, \quad (4)$$

而

$$\eta_i^a(n_a) = (\bar{N}_i - N_i^a) / \bar{N}_i. \quad (5)$$

这里 i 代表 Ni 或 B, n 为求和数。

表 3 列出初始位形及各松弛模型的均匀度 η 。从表 3 中可见, 初始位形中 B 原子具

表 3 各松弛结果的均匀度 η

均匀度 η		松弛条件
Ni 原子	B 原子	
0.0313	0.1229	初始位形
0.0629	0.0833	自由边界, $f = 0.005$
0.0589	0.1040	自由边界, $f = 0.001$
0.0291	0.0576	固定边界, $f = 0.02$
0.0435	0.1040	固定边界, $f = 0.005$
0.0251	0.1199	周期边界, $f = 0.02$
0.0278	0.1010	周期边界, $f = 0.005$
0.0414	0.0414	准动态平衡边界, $f = 0.005$
0.0346	0.0414	准动态平衡边界, $f = 0.001$

有较大的结构涨落, 随着结构松弛, 各个体系的均匀性都有不同程度的改善。在相同条件下, 固定边界和周期边界下松弛的体系较自由边界条件下的均匀, 而准动态平衡边界下的松弛体系, 结构上最均匀。

四、讨 论

1. 在松弛计算中, 施加不同的边界条件就使得不同的松弛对象各自形成了不同的物理系统。在自由边界条件下, 松弛对象是一个完全孤立的系统。对于固定边界条件和周期边界条件, 松弛对象是半开放系统, 它们与边界的能量交换是单向进行的。即在松弛过程中, 只考虑边界对系统的作用。准动态平衡边界是在松弛过程中, 让边界原子与体系内的

原子保持协同运动。这时的松弛系统是一个开放系统,它与边界既可以有能量交换,也可以有粒子数交换。因此,在不同的边界条件下对相同的初始位形进行松弛,其松弛结果也不可能使各个系统都归于同一个能态。从图 1 中各系统的能量变化就可看出这一点。

2. 松弛计算表明,能量极小化的过程总是与体系的长程收缩效应相对应的,只是不同的边界条件对模型的致密化的程度有所不同。因为不同的边界条件相当于对松弛模型施加不同的界面约束。自由边界对收缩的约束是完全各向同性的。固定边界条件和周期边界条件相当于在松弛模型的界面上加了一个硬球无规密堆的刚性壁。其中,固定边界由于硬球无规密堆中原子密度的局部涨落,对收缩的约束呈现微弱的各向异性,周期边界则是较强的各向异性。准动态平衡边界与模型界面紧密镶嵌,相当于在模型表面覆盖一层非刚性原子层。与固定边界一样,它对收缩的约束只有较微弱的各向异性。松弛过程中,各部分简约径向分布函数的变化表明:周期边界条件对模型有最强的约束,固定边界次之,准动态平衡边界条件较弱,自由边界的约束最弱。随着模型尺寸的增大,各类边界条件对模型的约束也随着减弱。

3. 从图 2 *f* 和 *g* 中可见, B-B 原子的部分简约径向分布函数在 0.25 和 0.40 处出现一个异常峰,这表明在固定边界条件和自由边界条件下松弛的体系, B-B 原子出现较强的重叠。从图 3 中也可以看出,在固定边界条件和自由边界条件下,松弛结果与实验有较大的偏差。相比之下,准动态平衡边界条件和周期边界条件所得的结果与实验相符。配位数的增加也说明,在固定边界条件下,松弛体系有比较明显的收缩。这似乎与较强的边界约束应当对应于较小的结构变化相矛盾。对模型的进一步分析表明:对于固定边界和周期边界这类刚性边界,由于它们对靠近边界的原子有较强的吸引,松弛结构在离边界稍远的区域都会出现一个低密度区。只是由于周期边界各向异性很强,这种效应没有固定边界条件明显。

4. 对模型来说,体系的角分布函数给出了原子近邻的相对分布,在一定程度上反映了模型的短程结构。在等径球模型中, Finney 等人^[6]曾研究了几种硬球模型用 L-J 势和 Morse 势松弛前后结构中间隙的变化。结果表明:硬球模型中除四面体间隙和八面体间隙外,还有许多介于两者之间的扭曲的多面体间隙。用 L-J 势松弛后,四面体间隙和八面体间隙明显增多,而介于两者之间的减少。如果使用更软的 Morse 势松弛,则几乎只有四面体和八面体间隙。这些关系都对应着松弛过程中角分布函数峰的锐化。我们的计算结果表明:在二元无序系统中,松弛都使角分布函数的各个峰发生钝化,但不同的边界条件松弛的结果,其角分布函数有较大的差别。即使在相同的边界条件下,不同的位移分数也可能导致 $n(\theta)$ 的不同。可见,对于不等径球的二元系统,不同松弛条件会导致松弛后的结构差异。即使是在同样的边界条件下,各种松弛结果也可能只是处于能量的简并状态。这一点与单组元模型有所不同。

5. 以往大多数模型工作者都认为¹⁾,对于松弛计算,周期边界是较为理想的边界条件。我们的计算结果也表明,使用周期性边界条件所得的结果的确比自由边界和固定边界的更合理些。但是,周期边界条件本身也存在一些问题。首先,结构理论认为,非晶态体系

1) J. L. Finney, 私人通信。

在宏观结构上是均匀的和各向同性的。而周期边界条件对松弛系统所施加的, 则是各向异性较强的界面约束。从图 3 和图 4 中可看出, 在周期边界条件下松弛的结果, 各个部分简约径向分布函数都仍然保持相当强的分布峰, 其角分布函数的钝化也最不明显, 这些都是强各向异性约束的结果。有人建议, 将松弛体系的表面切成面数尽可能多的多面体, 以改善周期边界的各向异性。如果这样, 周期边界也就过渡成固定边界了。其次, 周期边界对模型施加的是一个刚性约束, 在松弛过程中它很难保持与系统界面很好的衔接。当松弛系统表面切成不同的多面体时, 周期边界施加的约束也会有所差异, 给模型化研究带来更多的人为性。

为解决这些矛盾, 我们引入了准动态平衡边界条件。这种边界条件能够避免周期边界所带来的问题, 它与模型化研究的基本物理要求也比较符合。计算结果也证实了这一点。

五、结 论

1. 无论使用哪种边界条件, 松弛模型的能量极小化过程都伴随着长程收缩。但比较四种不同边界条件松弛的结果, 准动态平衡边界和周期边界条件所得的部分简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 与实验结果相符, 而固定边界条件和自由边界条件的与实验有较大的偏离。

2. 对于二元无序系统模型, 使用不同的边界条件松弛的结果, 结构上有所差异。即使是对于同样的边界条件, 不同的位移分数也只能使各松弛系统处于同一个能量简并状态。

3. 对于二元无序系统, 松弛过程伴随着角分布函数各峰的钝化。这种变化与充分松弛的单组元体系的角分布函数峰的变化恰好相反。

4. 对于能量极小化计算, 周期边界并不是一种理想的松弛边界条件。使用与松弛系统保持协同运动的准动态平衡边界条件, 能避免周期边界条件带来的不合理性, 这类边界条件与模型化研究的基本物理要求也比较一致, 而其计算工作量与周期边界所需的工作量相差不多。

本工作的计算得到北京航空学院计算中心的同志的热情支持, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. D. Bernal, *Nature*, **188** (1960), 910.
J. L. Finney, *Proc. Roy. Soc.*, **A19**(1970), 479.
- [2] C. H. Scott, *Nature*, **188** (1960), 908.
- [3] 王京汉、李德修、王佩军, 云南大学学报, (1)(1983), 42.
- [4] J. L. Finney, in «Diffraction Studies on Noncrystalline Substances», eds. I. Hargittai and W. Y. Orville-Thomas, Elsevier, Amsterdam. (1981), 440.
- [5] 王京汉、李德修、陈金昌, 物理学报, **35**(1986), 482.
- [6] L. Von Heimendahl, *J. Phys.*, **F5**(1975), L141.
- [7] 吴国安, 物理学报, **33**(1984), 645.
- [8] J. L. Finney and J. Wallance, *J. Non-Cryst. Solids*, **43** (1981), 165.

**A COMPUTER SIMULATION OF THE STRUCTURE OF
AMORPHOUS ALLOY $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ (II)**
THE INFLUENCE OF THE BOUNDARY ON THE STRUCTURE OF THE MODEL

CHEN JIN-CHANG

(Department of Physics, Beijing Teacher's College)

WANG JING-HAN LI DE-XIU

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming)

CHENG XIAN-AN WANG XIU-WEI CHEN BING-YU

(Department of Applied Mathematics and Physics, Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics)

ABSTRACT

The model that we have made to simulate the structure of $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ is taken as the primary configuration. This configuration is then subjected to relaxation under the free boundary, the confined boundary, the periodic boundary and the quasi-dynamical equilibrium boundary through the Morse potential. The energy minimisation method used here is different from that usually taken by other authors in some respects. By comparing and analysing the change of some structure parameters in relaxation, the influence of each kind of boundary on the structure of the model is discussed.