

一种描述金属界面原子扩散的加速分子动力学方法^{*}

张先明¹⁾ 杨立红²⁾ 吴永全^{1)†} 沈 通¹⁾ 郑少波¹⁾ 蒋国昌¹⁾

1) 上海大学上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072)

2) 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

(2007 年 7 月 25 日收到, 2007 年 11 月 14 日收到修改稿)

传统分子动力学(MD)的纳秒级时间尺度限制了对固体界面原子的深层扩散、渗透以及相形成等长时动力学性质的模拟研究. 在 Voter 的超动力学框架内, 提出了一种更为简单的偏移势的构建方法. 该方法通过在偏移势中引入一个加速因子, 抬高了原势阱, 从而加速了原子的跃迁, 将 MD 模拟的时间尺度提高了若干个数量级. 更为重要的是, 该方法不需要预知体系势能的势阱及鞍点分布, 还能够将原势能曲面的特性完全保留. 以 Mg/Zn 界面扩散为例, 选取简单的 Lennard-Jones 双体势, 考察了不同加速因子对界面原子扩散速度的影响. 结果显示, 该方法容易实现大时间尺度的 MD 模拟.

关键词: 超动力学, 加速因子, 原子扩散, 金属界面

PACC: 7115Q, 6185, 6630F

1. 引 言

分子动力学(MD)模拟是一个强大且应用广泛的工具. 然而, MD 的时间尺度仅能达到纳秒级, 这显然满足不了实际的长时动力学过程模拟(如固体界面原子扩散时间)的需求^[1], 这也是传统 MD 模拟技术的固有缺陷. 相对于传统 MD 模拟, 实际固体界面原子扩散是极为缓慢的. 以 Mg/Zn 金属界面为例, Mg 向 Zn 层中的扩散在 500 K 的热处理温度下每扩散一个原子层大约需要若干毫秒, 高出一个传统 MD 模拟任务的纳秒级时间尺度 6 个数量级. 换言之, 以现有的计算机运算速度, 采用传统的 MD 模拟技术模拟 Mg/Zn 界面的一个原子层的扩散过程需要 100 多年. 在此情况下, 近年来国际上许多学者针对传统 MD 模拟技术的这一缺陷提出了多种方法, 这些方法可以统称为加速分子动力学方法, 其中 Voter^[2]于 1997 年提出了著名的超动力学(hyperdynamics, 简记为 HD)方法. HD 方法的主要思想是给原势函数加上一个偏移势, 即相当于抬高势阱, 从而提高原子跃迁的概率, 加速原子的扩散. HD 加速

方法的提出主要基于以下两点: 一是认为固体原子的扩散属于小概率事件, 即认为固体原子在扩散过程中其绝大部分时间都处在热振动状态, 仅当原子能量足够大时, 原子才会发生跃迁, 而跃迁的时间很短. 另外一点就是假定体系遵循过渡态理论. HD 方法应用的关键是偏移势的获取, Voter 及其后许多学者对此提出了各自不同的观点和处理方法, 并发现 HD 的模拟时间尺度随着偏移势阱的抬高可以成数量级地增长. 因此, 这种加速方法在加速程度方面是最适合模拟固体界面原子扩散的方法. 本文就是基于这种方法的基本思路, 在前人工作的基础上提出了一种更简单且更为有效的偏移势构建方法, 即加速因子(accelerating factor, 简记为 AF)法, 并用该方法对金属 Mg/Zn 界面的原子扩散进行模拟, 以验证这种方法的可行性及其加速程度.

2. AF 方法的基本原理

根据 Voter^[3]的理论, HD 方法中修正势由下式求得:

$$V^*(r) = V(r) + \Delta V(r), \quad (1)$$

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50334050), 国家自然科学基金(批准号: 50504010), 国家自然科学基金委员会和上海宝钢集团公司联合基金(批准号: 50774112), 上海市青年科技启明星计划(批准号: 07QA14021)和上海市自然科学基金(批准号: 04ZR14054)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yqwu@staff.shu.edu.cn

式中 $V^*(r)$ 为修正势, $V(r)$ 是原势, $\Delta V(r)$ 为偏移势. 为使体系在演变过程中经过势能面鞍点时不受偏移势的影响, Voter 等^[4]认为偏移势的值在鞍点附近应该为零.

偏移势增加了原子从势阱中跃迁出的概率. 在 HD 方法中, HD 模拟时间 t_{HD} 与 MD 模拟时间 t_{MD} 的关系为

$$t_{HD} = t_{MD} \exp[\beta \Delta V(r)], \quad (2)$$

式中系综平均 $\exp[\beta \Delta V(r)]$ 表示 HD 的加速程度. 由(2)式可以看出, 当 $\Delta V(r) = 0$ 时, $t_{HD} = t_{MD}$.

我们知道, MD 对任意一个可观察量的系综平均必须满足正则分布, 这样才能准确得到体系的热力学以及其他的平衡性质. HD 也能满足该条件, 文献[3, 5, 6]已经从理论上进行了证明.

对任意可观察量 $A(r)$, 其系综平均表示为

$$A = \frac{\int dr A(r) \exp[-\beta V(r)]}{\int dr \exp[-\beta V(r)]}, \quad (3)$$

式中 $\beta = 1/(kT)$, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度. 而对于同一观察量, 在 HD 中的系综平均可表示为

$$A^* = \frac{\int dr A(r) \exp[-\beta V(r) - \beta \Delta V(r)]}{\int dr \exp[-\beta V(r) - \beta \Delta V(r)]}. \quad (4)$$

显然, 这个系综平均与正则系综平均(3)式不同. 为了从 HD 模拟中能够得到正则系综平均, 对 HD 模拟得到的相空间中的每个取样点进行再加权, 加权因子为偏移势的玻尔兹曼因子 $\exp[\beta \Delta V(r)]$, 结果如下式所示:

$$\begin{aligned} A^c &= \frac{\int dr A(r) \exp[-\beta V(r) - \beta \Delta V(r)] \exp[\beta \Delta V(r)]}{\int dr \exp[-\beta V(r) - \beta \Delta V(r)] \exp[\beta \Delta V(r)]} \\ &= A. \end{aligned} \quad (5)$$

由(5)式可知, 这样得到的 HD 的修正系综平均 A^c 正好等同于我们所考察体系的正则平均 A , 从而说明 HD 方法满足热力学性质计算的条件, 而其关键是偏移势的构建.

确定偏移势的方法很多, 其中 Steiner 等^[7]摒弃了 Voter 关于偏移势的值在鞍点附近等于零的观点, 提出了设定推进能求偏移势的方法, 其修正势由下式求得:

$$V^*(r) = \begin{cases} V(r) & (V(r) > E_B), \\ E_B & (V(r) \leq E_B), \end{cases} \quad (6)$$

式中 E_B 表示推进能.

图 1(a) 是利用 Steiner 方法构建的修正势示意图. 由图 1(a) 可以发现, 将推进能抬高一些, 该势能面中间的鞍点即可被“淹没”, 此时偏移势在鞍点处不为零, 这就说明 Steiner 在构建偏移势时已经“跨过”了 Voter 的观点. 但是, 我们发现偏移势曲线以下的原势能面特征完全被忽略了, 这就使得最终的修正势能面变得不连续一致, 而且修正势能面局部特征和原势能不相同, 这必然会对体系的演化造成影响.

针对 Steiner 方法的缺陷, Hamelbergd 等^[5]作了改进, 他们在求偏移势时引入了调整因子 α , 如下式所示:

$$\Delta V(r) = \frac{(E_B - V(r))^2}{\alpha + (E_B - V(r))}, \quad (7)$$

式中调整因子 α 用以表明势阱的抬高程度. 由(1), (6)及(7)式可以看出, 当 $\alpha = 0$ 时, Hamelbergd 法即等同于 Steiner 法.

图 1(b) 是利用 Hamelbergd 方法构建的修正势示意图. 由图 1(b) 可以明显看出, 调整因子的引入形成了连续分布的修正势能面, 而且最终的修正势能面基本展现了原势能面局部特征, 两者的势能曲线线型比较相近. 由此可知, Hamelbergd 方法的确弥补了 Steiner 方法的不足.

我们继承了 Steiner 和 Hamelbergd 的观点, 并在此基础上提出了一个新的偏移势的构建思路, 如下式所示:

$$\Delta V(r) = \frac{(1-A)}{A} V(r), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} V^*(r) &= V(r) + \Delta V(r) \\ &= V(r) + \frac{(1-A)}{A} V(r) \\ &= \frac{V(r)}{A}. \end{aligned} \quad (9)$$

基于这种偏移势的提出, 修正势与原势之间仅相差一个因子 A , 这个因子被定义为 AF. 显然, 当 $A = 1$ 时, 修正势等于原势. 随着 A 值的增加, 势阱抬高, 从而达到加速的目的.

由(9)式可以看出, AF 直接把修正势和原势联系起来, 两者之间仅仅相差一个系数. 因此, 这样求得的修正势能面特征必定非常完好地保持了原势能面的特征(如图 1(c)), 即弥补了 Steiner 方法的不足, 而且本偏移势的构建方法无需预知原势能面的特征. 此外, 本偏移势的构建方法比 Steiner 方法和

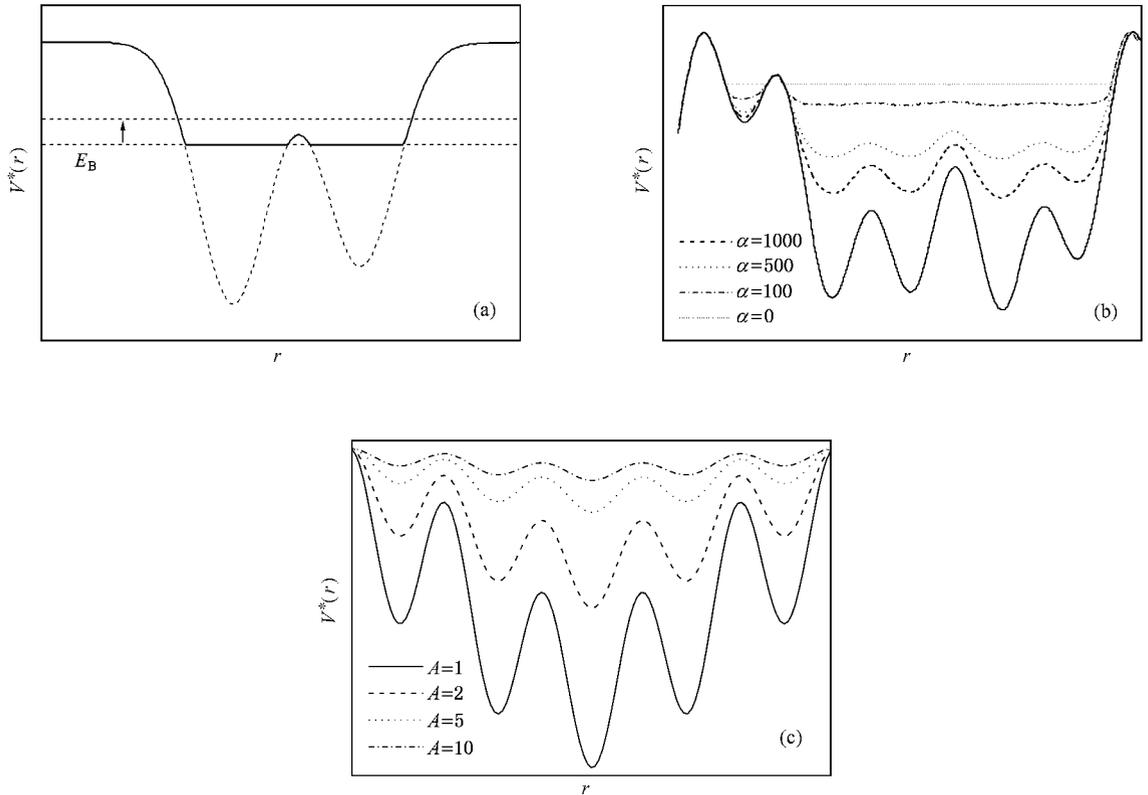


图 1 利用不同 HD 方法构建的修正势示意图 (a)Steiner 法 (b)Hamelberg 法 (c) AF 法

Hamelberg 方法都要简单,且原则上可以适用于所有的势函数形式.

3. AF 方法的应用及讨论

为了考察 AF 的影响,同时考虑到 Zn 的 EAM 势难以拟合^[8],本工作先采用简单且成熟的 Lennard-Jones (L-J)势对 Mg/Zn 界面进行 MD 模拟.

L-J 势的形式表示为

$$V_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (10)$$

式中 ϵ 和 σ 为待定参数,其值列于表 1,其中 Mg-Mg, Zn-Zn 的势参数值取自文献 [9],Mg-Zn 的势参数值采用文献 [10] 中的 Lorentz-Berthelot 法则求得.

表 1 L-J 势函数参数值

	ϵ/eV	σ/nm	资料来源
Mg-Mg	0.1812	0.294	文献 [9]
Zn-Zn	0.1574	0.244	文献 [9]
Mg-Zn	0.1689	0.269	文献 [10]

在具体考察 AF 的影响之前,我们首先对这套 L-J 势参数作了简单的验证.验证结果如表 2 所列,

其中 a, c, r_1 和 ρ 分别表示晶胞的 a 轴长、 c 轴长、最近邻距离和密度,实验数据取自文献 [11].从表 2 可知,MD 模拟结果与实验值符合较好,说明该套势函数参数对于 Mg/Zn 的描述比较合适.

表 2 300 K 时 Mg/Zn 的 a, c, r_1 和 ρ 的计算值与实验值的对比

	Mg		Zn	
	计算值	实验值 ^[11]	计算值	实验值 ^[11]
a/nm	0.323	0.321	0.259	0.266
c/nm	0.525	0.521	0.481	0.495
r_1/nm	0.323	0.320	0.268	0.266
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.700	1.740	7.780	7.130

在确定势函数及其参数的基础上,我们对不同 AF 的加速效果进行了考察,主要模拟 Mg(0001)/Zn(0001)界面原子互扩散随着不同 AF 的变化情况,其中 A 分别取 1, 3, 5.

图 2(a)显示的是 Mg(0001)/Zn(0001)的初始界面模型.体系的顶部和底部各有 2 层原子固定不动,此外 Mg, Zn 还各有 12 层原子可自由运动. Mg, Zn 每层分别含有 $8 \times 8 = 64, 10 \times 10 = 100$ 个原子,体系总原子数为 2296.体系 x, y 方向上设置周期性边界

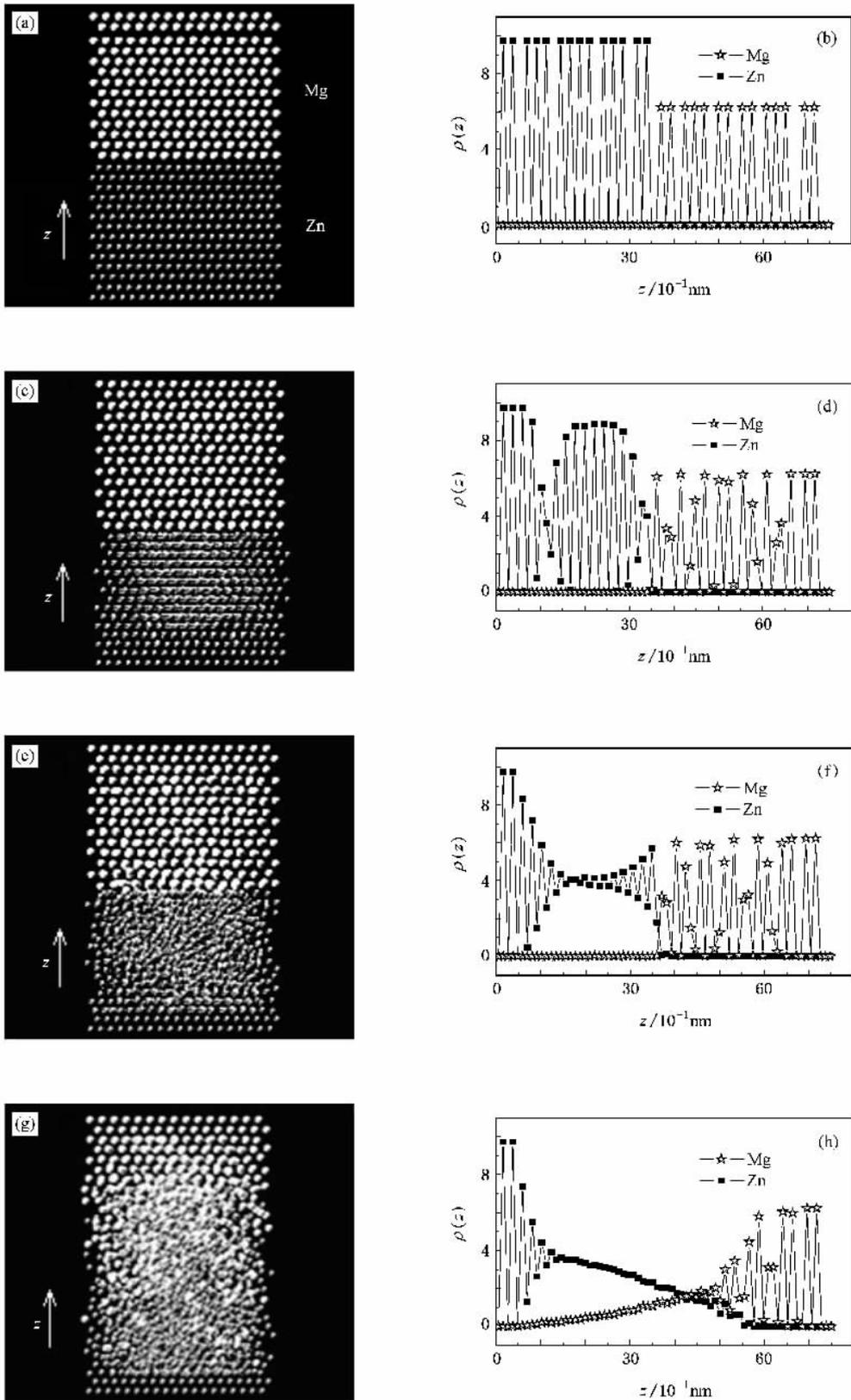


图2 Mg(0001)/Zn(0001)界面模型及 z 轴方向上的原子数密度 $\rho(z)$ 。(a),(c),(e),(g)为界面模型;(b),(d),(f),(h)为原子数密度 $\rho(z)$ 。(a)和(b)为初始界面模型及 $\rho(z)$ 。(c)–(h)为600 K, 1×10^5 步,不同 A 值时的界面模型及 $\rho(z)$ 。其中(c)和(d) $A=1$ (e)和(f) $A=3$ (g)和(h) $A=5$

条件,采用NVT系综,模拟温度 $T = 600$ K,MD 模拟时间步长 $\Delta t_{MD} = 0.005$ ps,模拟总步数为 1×10^5 . 初始界面的 z 轴方向上的原子数密度 $\rho(z)$ 如图 2(b) 所示. 由图 2(b) 明显可见 Mg, Zn 原子在 z 轴方向上的有序分布.

图 2(c)–(h) 是不同 A 值时模拟得到的界面扩散结果. 由图 2(c) 可知,当 $A = 1$ 时,即没有进行加速扩散时,体系的层结构清晰可见,原子只是在其平衡位置进行热振动,在 0.005 ps \times 100000 = 0.5 ns 的演化时间内根本没有发生扩散这种极小概率事件. 相对应的 $\rho(z)$ 曲线(图 2(d))显示了同样的扩散状态,其周期性结构特征保持完好. 不仅如此,我们还对图 2(c) 的结果进一步延长模拟时间到 6×10^6 步,即 30 ns 的演化周期,但是仍未发现界面原子的扩散,由此可知传统 MD 方法对于 Mg/Zn 界面原子的互扩散现象无能为力. 如图 2(e) 所示,当 $A = 3$ 时,我们发现此时界面原子的互扩散仍然不明显,基本没有发生互扩散现象,但体系结构的无序度有所增加(图 2(f)),尤其是 Zn 层原子. 如图 2(g), (h) 所示,当 $A = 5$ 时,此时体系层结构均已消失,体系的无序度进一步增加,原子扩散比较剧烈且沿 z 轴方向扩散的方向性很强. 另外,我们明显可以发现 Zn 原子比 Mg 原子更易于扩散,这是由于 Zn 的熔点(693 K)比 Mg 的熔点(923 K)低. 这表明 Zn—Zn 键比 Mg—Mg 键弱, Zn—Zn 键更易于断裂,因而 Zn 原子更易发生迁移. 这与刘浩等^[12]在研究 Cu/Al 界面的原子扩散时的现象类似.

均方位移是考察原子扩散速度和扩散程度的一个主要物性参数. 为此,我们专门考察了 Mg, Zn 原子在界面沿 z 轴方向的均方位移,以获得 AF 对原子扩散的量化影响,结果如图 3 所示.

从图 3(a) 可以清楚地看出,当 $A = 1, 3$ 时, Mg 原子的均方位移曲线几乎是一条水平线,说明 Mg 原子在 z 轴方向上几乎没有扩散. 当 $A = 5$ 时, Mg 原子的扩散突然加剧,当扩散到 10^5 步时(即 0.5 ns 的 MD 时间), Mg 原子的均方位移已经达到 0.8 nm². 相对于 Mg, Zn 原子明显要活跃一些,其扩散明显要快一些. 如图 3(b) 所示,当 $A = 3$ 时, Zn 原子的扩散就已经比较显著. 但从图 2(e), (f) 可以知道,这种扩散只是 Zn 层体系内的自扩散,而不存在 Zn 层与 Mg 层之间的互扩散. 当 $A = 5$ 时, Zn 原子在 z 轴方向上的扩散进一步加剧,并开始了向 Mg 层的扩散,当模拟 10^5 步后, Zn 原子的均方位移已经接近 2 nm².

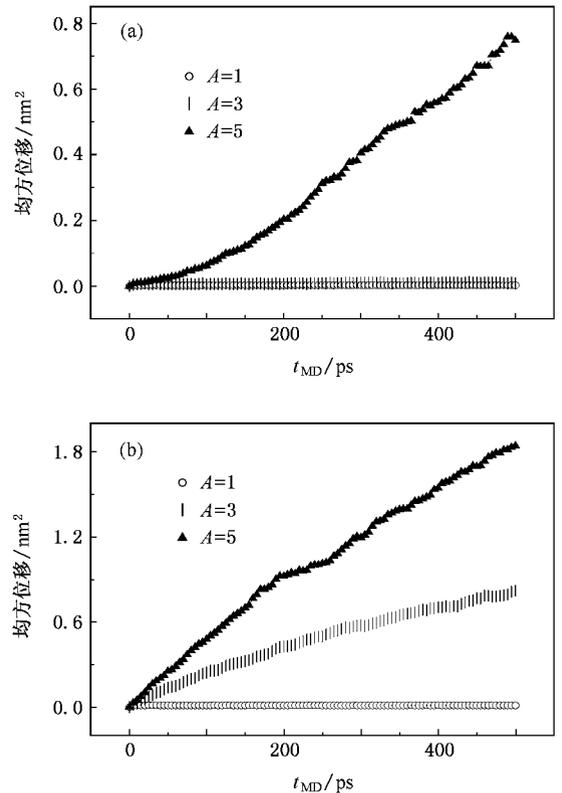


图 3 当 $A = 1, 3, 5$ 时界面原子 Mg, Zn 沿 z 轴方向的均方位移 $T = 600$ K. (a) Mg (b) Zn

综上所述可以发现, AF 方法容易实现 Mg/Zn 界面原子扩散的加速 MD 模拟. 当 $A = 5$ 时所得到的扩散效果已经比较理想,可以获得相对完全的扩散层,提速效果非常明显,扩散速度提高了约 8 个数量级. 而且我们可以通过调节 A 值对加速的程度做精确控制. 因此, AF 方法适合于各种长时动力学性质的模拟研究.

另外,无论从我们的模拟还是他人的讨论都发现, HD 的模拟结果必定和传统 MD 模拟结果在结构上存在一定的偏差. 这是因为引进偏移势导致 HD 方法得到的构像样本从本质上是过渡态的结构样本而不是平衡态的结构样本. 因此,我们提出应该对该体系进行结构和能量的趋衡,然后考察该扩散阶段的体系结构及性质才更为合理,即比较精确的加速 MD 模拟应分为两步进行,我们称之为两步法. 两步法中的第一步为 HD 模拟,第二步是针对 HD 模拟的不同扩散阶段结果进行传统 MD 模拟,使其结构和能量趋衡,以弥补偏移势所导致的结构模拟方面的精度损失. 本文紧接着的下一步工作就是应用两步法对界面体系进行加速 MD 模拟的同时,

考察其对体系的微结构等性能的影响.

4. 结 论

本文在他人工作的基础上,在 HD 的框架内提出了一种更为简单的偏移势构建方法,即 AF 法,并研究了不同加速因子对 Mg/Zn 界面扩散速度的影响.与此前的方法相比,AF 方法具有不需要设置推

进能,且求偏移势的公式简单、无需预知原势能面的特征及修正势能面完全保留了原势能面的特征等优点.因此,AF 方法更适合推广到其他更加复杂的体系.

AF 法能方便地解决传统 MD 模拟无法实现的固体金属 Mg/Zn 界面的原子深层扩散问题,并且可以通过设置 AF 来达到对扩散过程模拟速度的精确控制.

-
- [1] Cao B , Bao L M , Li G P , He S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6550 (in Chinese) [曹 博、包良满、李公平、何山虎 2006 物理学报 **55** 6550]
- [2] Voter A F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3908
- [3] Voter A F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4665
- [4] Voter A F , Montalenti F , Germann T C 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 321
- [5] Hamelberg D , Mongan J , Mccammon J A 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 11919
- [6] Rahman J A , Tully J C 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8750
- [7] Steiner M M , Genilloud P A , Wilkins J W 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10236
- [8] Pasionot R , Savino E J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12704
- [9] Wei F , Bai P C , Zhou T T , Liu P Y , Zhang Y G , Chen C Q 2004 *J. Aero. Mater.* **24** 28 (in Chinese) [魏 芳、白朴存、周铁涛、刘培英、张永刚、陈昌麒 2004 航空材料学报 **24** 28]
- [10] Merzliak T , Bartussek I , Stapf S , Voda M A , Blumich B , Pfennig A 2006 *Fluid Phase Equil.* **245** 158
- [11] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (7th ed) (New York : Wiley)
- [12] Liu H , Ke F J , Pan H , Zhou M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 407 (in Chinese) [刘 浩、柯孚久、潘 晖、周 敏 2007 物理学报 **56** 407]

A method of accelerating molecular dynamics simulation for atomic diffusion in metallic interface^{*}

Zhang Xian-Ming¹⁾ Yang Li-Hong²⁾ Wu Yong-Quan^{1)†} Shen Tong¹⁾
Zheng Shao-Bo¹⁾ Jiang Guo-Chang¹⁾

¹⁾ *Key Laboratory of Ferrometallurgy of Shanghai, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

²⁾ *Baoshan Iron and Steel Company, Limited, Shanghai 201900, China*

(Received 25 July 2007; revised manuscript received 14 November 2007)

Abstract

Many interesting long-time dynamic properties of solid interface, such as deep diffusion, pervasion and phase forming, cannot be simulated directly using traditional molecular dynamics (MD) because of nanosecond timescale limitations. Thus, a simpler bias potential form has been proposed within the Voter's hyper dynamics scheme. In this method, the potential energy wells are raised by adding a coefficient, which was defined as the accelerating factor, to the original potential. So, the escape rate from potential wells was enhanced, which extends the timescale by several orders of magnitude comparing to the traditional MD simulations. What's more important, the features of potential surface are reserved even without any in-advance knowledge of the location of either the potential energy wells or saddle points. We demonstrate this method by applying it to the mutual diffusion of atoms in Mg/Zn interface with different accelerating factors using a simple Lennard-Jones potential. The results showed that long-time MD simulation can be realized very easily by our approach.

Keywords : hyper dynamics, accelerating factor, atomic diffusion, metallic interface

PACC : 7115Q, 6185, 6630F

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50334050), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50504010), the National Natural Science Foundation of China and Shanghai Baoshan Iron and Steel Corporation, China (Grant No. 50774112), the "Qimingxing" Program of Science and Technology of Shanghai, China (Grant No. 07QA14021) and the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 04ZR14054).

[†] Corresponding author. E-mail : yqwu@staff.shu.edu.cn