

Zn-Mg 合金的长程 Finnis-Sinclair 势*

王召柯 吴永全[†] 沈 通 刘益虎 蒋国昌

(上海大学现代冶金及材料制备上海市重点实验室, 上海 200072)

(2010 年 7 月 24 日收到; 2011 年 3 月 6 日收到修改稿)

通过拟合 Mg 的晶格能、晶格常数、弹性常数, 并将其与前人的结果相比较后获得了描述 Mg 的最优长程 Finnis-Sinclair (F-S) 势函数参数, 使用同样方法并引入修正因子后得到了 Zn 的长程 F-S 势参数. 基于单质 Zn, Mg 的 F-S 势参数, 进一步拟合合金 $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} 的晶格常数、晶格能获得 Zn-Mg 原子对的 F-S 势参数, 构建了整套描述 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势参数. 在此基础上, 对 Zn, Mg 单质及其合金在 300 K 下进行了分子动力学模拟验证, 并通过与其完美晶体结构的比较证明了本套势参数对 Zn-Mg 合金描述的适用性. 最终得到了 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势函数参数.

关键词: 长程 Finnis-Sinclair 势, Zn-Mg 合金, 分子动力学模拟

PACS: 61.50.-f, 34.20.Cf, 61.43.Bn

1. 引 言

Zn-Mg 界面扩散在常温下进行得非常缓慢, 为此, 需要通过热处理的方式加速原子扩散及相的形成. 限于现有实验分析手段和制样方法, 目前对 Zn-Mg 界面层的结构及相分布进行实验分析仍存在较大困难^[1,2]. 而计算机模拟中的分子动力学 (MD) 模拟技术在动力学研究中具有独特的优势. 要实现 Zn-Mg 界面原子扩散结构的 MD 模拟, 原子间相互作用的势函数是关键.

Daw 和 Baskes^[3] 于 1983 年提出嵌入原子法 (EAM) 势函数来描述金属原子的相互作用, 1984 年, Finnis 和 Sinclair^[4] 基于紧束缚态密度的二阶动量近似提出过渡金属的简单经验多体势 (F-S 势). 这是两种目前模拟金属较为成功的势函数, 取得了金属原子间相互作用力描述的显著进步. 1992 年和 2007 年, Baskes 等^[5,6] 又对 EAM 势函数进行了两次修正, 得到了修正的嵌入原子法 (MEAM) 势函数, 使 EAM 势函数得到了更广泛的应用^[7-9]. 金属 Zn, Mg 均属于六角密排 (hcp) 结构, 较早对 hcp 结构金属进行 MD 研究的是 Oh 和 Johnson^[10], 他们采用分析型 EAM 势, 即 AEAM 势, 对包括 Mg 在内的 8 种 hcp

结构单质金属的一些性质进行了计算, 但他们没有将其应用到由 hcp 结构金属组成的合金. 张邦维、胡望宇和舒小林^[11] 在前人研究的基础上改进了 EAM 势, 研究了大量具有 hcp 结构的金属及其合金的势函数, 但其中缺乏对 Zn 的研究. Liu 等^[12] 采用力场匹配法提出了一种模拟金属 Mg 比较好的 EAM 势. Sun 等^[13] 也提出了一种较好的描述 Mg 的 EAM 势. Brommer 和 Gahler^[14,15] 推导了 Mg-Zn 合金的 EAM 势函数, 但他们采用的势函数均不是分析型的, 这在模拟中会带来精度损失. Igarashi 等^[16] 采用 F-S 势函数对包括 Mg, Zn 在内的 8 种纯金属进行了模拟, 但没有关于 Zn-Mg 之间相互作用势函数的描述. 综上所述可知, 前人对 Zn 的研究较少, 其原因可能如 Pasianot 和 Savino^[17] 所述, 即 Zn 的结构比较特殊, 具有较高的 c/a 比值, EAM 势难以对其进行准确描述. Sutton 和 Chen^[18] 于 1990 年提出的长程 F-S 势, 是目前应用较为广泛的 EAM 势之一, 而单质 Zn, Mg 及 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势函数研究还未见报道.

我们的研究目标是采用 MD 研究 Zn-Mg 界面原子扩散和相分布, 这就需要一套可以同时精确描述单质 Zn, Mg 以及几种 Zn-Mg 合金的稳定结构的势函数. 为此, 本文通过拟合单质 Zn, Mg 晶体的结构、

* 国家自然科学基金 (批准号: 50504010, 50974083, 50774112)、上海市青年科技启明星计划 (批准号: 07QA4021)、教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT0739) 和上海市教育委员会科研创新计划 (批准号: 09YZ24) 资助的课题.

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

能量、弹性常数以及合金的结构和晶格能得到一套描述 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势. 然后通过几种单质及合金晶体结构的 MD 模拟, 证实了这套势函数描述单质 Zn, Mg 及几种 Zn-Mg 稳定合金结构的有效性. 这套势函数为研究 Zn-Mg 原子界面扩散及相分布打下了基础.

2. 长程 F-S 势函数及其参数的拟合

2.1. 势函数定义及拟合过程说明

1984 年, Finnis 和 Sinclair^[4] 提出了简单经验多体势, 即 F-S 势. 此后, Sutton 和 Chen^[18] 综合考虑了原子间相互作用的长程性和物理意义的明确性, 发展成长程 F-S 势, 其总能量由原子间的对势和体现电子密度对总能量贡献的多体势组成, 即

$$E_r = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) - s \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

$$V(r) = (h/r)^n, \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{h}{r_{ij}} \right)^m. \quad (3)$$

这里 V 代表排斥项; ρ_i 是基于紧束缚理论中二阶动量近似的多体项, 代表引力项; r_{ij} 是原子 i 与原子 j 的间距; s 是正的无量纲参数, 是引力项相对于排斥项的缩放比例; ε 是具有能量量纲的参数, 用于调整总能量的数值范围; h 是具有长度量纲的参数, 它的存在使 $V(r_{ij})$ 和 ρ_i 无量纲化; m 和 n 是正整数, 且 $n > m$. 在长程 F-S 势中, 对不同体系的描述主要就体现于这 5 个参数 (ε, h, n, m 和 s) 上.

本文工作采用的拟合软件是通用晶格计算程序 (General Utility Lattice Program), 即 GULP^[19], 拟合是在给定 n, m 时, 调整势参数的初始值来搜索函数 F 的全局最小值. 根据最小二乘法, 拟合晶格能、晶格常数、弹性常数得到的势参数计算值 f_{cal} 与对应目标值 f_{obs} (实验值或从头算所得值) 偏差的加权平方和为函数 F , 即

$$F = \sum \omega (f_{\text{cal}} - f_{\text{obs}})^2. \quad (4)$$

(4) 式中权重因子 ω 的取值取决于目标值的相对大小 (目标值太小拟合时会产生较大的误差)、数据的可靠性以及重要性 (例如晶格常数通常要比弹性常数的可靠性和重要性高得多), 如目标值的绝对值相对较小且可靠性、重要性均高, 则权重因子 ω 的取值就大. 胡志刚等^[20] 曾用此方法成功推出了氧化

铝的长程 F-S 势参数并计算了其结构和弹性常数.

在拟合时, 长程 F-S 势的对势项参数的组合式为 εh^n , 多体电子密度项的势参数为组合式 $\varepsilon^2 s^2 h^m$, 对势和多体势的截断半径都取为 0.8 nm. 采用长程 F-S 势函数描述 Zn-Mg 界面体系, 存在 Zn-Zn, Zn-Mg, Mg-Mg 三对原子之间的相互作用. 每对原子相互作用的描述都涉及 ε, h, n, m 和 s 这 5 个参数, 共需确定 $3 \times 5 = 15$ 个参数. Zn-Zn, Mg-Mg 间的势参数通过拟合 Zn, Mg 单晶的晶格能、晶格常数、弹性常数得到, 当 n 和 m 确定后, h 取单质的晶格常数^[18], 再结合拟合得到的对势项和密度项, 即可得到描述 Zn, Mg 单质的长程 F-S 势函数; 在前两对原子相互作用的基础上, 通过拟合 $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}, \text{MgZn}_2, \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 三种合金的晶格能和晶格常数得到 Zn-Mg 之间的势参数. 我们对三种合金同时拟合是为研究扩散后的 Zn/Mg 界面结构做准备, 这也是我们拟合 Zn-Mg 合金势函数的初衷. 需要说明的是, Zn-Mg 之间的对势项通过拟合合金得到, h 取合金中 Zn-Mg 原子之间距离的最小值, 势参数 m 和 s 在拟合过程中是伪参数, 没有参与实际的拟合过程, 是根据组合法则^[21, 22] 分别获得.

2.2. Mg, Zn 单质的势函数

拟合 Mg 单质得到的偏差平方和 F 的值列于表 1. 表 1 中每对 n, m 的组合值都是当 n 一定时, 变化 m 并能使偏差平方和 F 函数值最小时的 n, m 组合最优值, a, c 的偏差以及晶格能的偏差定义与 F 的定义类似, 不同的是没有进行求和. 由表 1 可以看出, 当 $F < 1$ 时, F 值的差别不大, 但如果考虑到无权重因子 ω 的偏差平方和 H (这里主要考虑晶格能的偏差), 我们选择 $n = 13, m = 5$ 时的对势项和密度项作为拟合的最优值, $n = 10$ 以下的偏差平方和都比表中给出的值要大, 在此不再给出.

本文拟合得到 Mg 的计算值与文献 [23—25] 中实验值和计算值的对比如表 2 所列, 经过分析可以发现: 本文计算得到 Mg 的晶格能、晶格常数、弹性常数与实验值符合较好, 权重最大的晶格常数 a 和 c 与实验值的相对误差分别为 -0.495% 和 0.186% (表中 a 和 c 的误差计算权重是计算值与实验值的差值除以实验值, 负号表示小于实验值, 下同), 比文献 [23] 采用二阶矩紧束缚机制计算的 a 值 (-1.041%) 要好, 也优于文献 [24] 采用广义梯度近似中 PBE^[25] 形式计算的 -0.592% 和 -1.746% .

晶格能的误差为 0.4%, 优于文献[23]和文献[24]计算的 -1.27% 和 1.33%. 弹性常数 C_{12} 和 C_{55} 的计算值稍差, 介于文献[23]与文献[24]的计算值之间, C_{11} 和 C_{13} 的计算结果非常接近实验值, 而 C_{33} 的

计算结果要优于文献[23, 24]的报道值. 综合后对比可知, 本文的计算结果总体上优于文献[23—25]的计算结果. 计算 $n = 13, m = 5$ 时对势项和密度项的值, 最终可得到描述 Mg 的长程 F-S 势参数.

表 1 对应不同 n, m 组合计算得到 Mg 的晶格常数 a 和 c 、晶格能的偏差以及相应的总偏差平方和 F 、无权重因子的晶格能偏差平方和 H 的值

n, m	a 的偏差/%	c 的偏差/%	晶格能偏差/%	偏差平方和 F	无权重因子的偏差平方和 H
10, 7	-0.452	0.167	-2.461	3.867407	6.288714
11, 6	-0.472	0.174	-2.887	1.756818	8.587829
12, 5	-0.513	0.184	-7.903	1.146990	62.75443
13, 5	-0.495	0.186	0.399	0.941870	0.438822
14, 5	-0.482	0.188	7.593	0.896105	57.92132
15, 4	-0.544	0.200	-3.941	0.829347	15.86742
16, 4	-0.530	0.201	2.309	0.776100	5.652782
17, 4	-0.518	0.201	7.902	0.797551	62.75033
18, 4	-0.508	0.202	12.928	0.870793	167.4321
19, 3	-0.589	0.214	-6.373	0.868516	41.00785

表 2 Mg 单质晶体的各项物性参数值与本文计算结果及文献[23, 24]结果的对比

	文献[23—25]实验值	本文结果	文献[23]计算值	文献[24]计算值	权重因子 ω
晶格能/eV	-3.00	-2.9880	-3.038	-2.96	1.0
a/nm	0.3209	0.3194	0.3176	0.3190	1000
c/nm	0.5211	0.5220	—	0.5120	1000
C_{11}/GPa	63.5	60.10	60.5	60	0.01
C_{12}/GPa	26.3	30.42	26.1	34	0.01
C_{13}/GPa	21.6	22.17	22.3	21	0.01
C_{33}/GPa	65.7	67.74	73.1	75	0.01
C_{55}/GPa	18.4	13.26	13.4	22	0.01

按照 Mg 的势参数的拟合过程, 我们拟合得到了 $n = 15, m = 7$ 时 Zn 的最优值. Zn 的实验值^[23, 24, 26]、计算值以及文献[23, 24]关于 Zn 的计算结果如表 3 所列. 由表 3 可知, 本文计算得到晶格常数的误差相对较大, 但弹性常数优于文献[23] (计算的弹性常数数值比较怪异, 个别计算误差过大), 晶格能的计算值优于文献[24].

当 $n = 15, m = 7$ 时, $\epsilon h^n = 705328.86$, 它在本质上是长程 F-S 势函数中的斥力项; $\epsilon^2 s^2 h^m = 455.43$, 在前一项确定的前提下, 此项是 F-S 势函数的密度项. 选取该拟合值进行纯 Zn 单晶的 MD 模拟时发现体系的线膨胀率在 10% 以上. 我们从上述单质 Zn 的势函数拟合到 MD 模拟都发现比较奇异的结果和现象, 这些现象与 Pasianot 和 Savino^[17]对 Zn 的结构特异性(较高的 c/a 值)的解释相符. 受 Zn 线膨胀

率过高的启发, 我们想适当减弱势函数中的排斥项, 为此对上述长程 F-S 势函数中的斥力项(对势项 ϵh^n)引入修正因子 B . 将 $n = 15, m = 7$ 时拟合得到的对势项的值除以修正因子 B , 得到新的对势项的值, 然后在 300 K 的条件下使用 2000 个原子进行 MD 模拟, 得到体系的线膨胀率 L , 并获得线膨胀率与修正因子之间的对应关系. 将修正因子作为自变量并对线膨胀率进行曲线拟合, 拟合曲线如图 1(a)所示. 得到两者的多项式函数关系式后, 设膨胀率 $L = 0$, 计算得到修正因子 $B = 2.243$, 此时对应的对势项值为 314423.32. 作为对比, 我们计算了两个 Zn 原子的对势函数^[27]相互作用、长程 F-S 势函数修正因子 $B = 1$ 和 $B = 2.243$ 时的相互作用, 所得结果如图 1(b)所示, 图中横坐标 r 为原子间距离, r_0 为两原子间相互作用能最小时的距离.

表3 Zn 单质晶体的各项物性参数值与本文计算结果及文献[23,24]结果的对比

	文献[23,24,26]实验值	本文结果	文献[23]计算值	文献[24]计算值	权重因子 ω
晶格能/eV	-2.740	-2.7709	-2.718	-3.3	1.0
a/nm	0.2665	0.2930	0.2653	0.2560	1000
c/nm	0.4947	0.4785	—	0.4880	1000
C_{11}/GPa	179.10	112.97	117.7	163	0.01
C_{12}/GPa	37.50	58.98	1.8	53	0.01
C_{13}/GPa	55.40	46.43	56.8	36	0.01
C_{33}/GPa	68.80	125.62	40.4	67	0.01
C_{55}/GPa	45.90	24.27	1.0	26	0.01

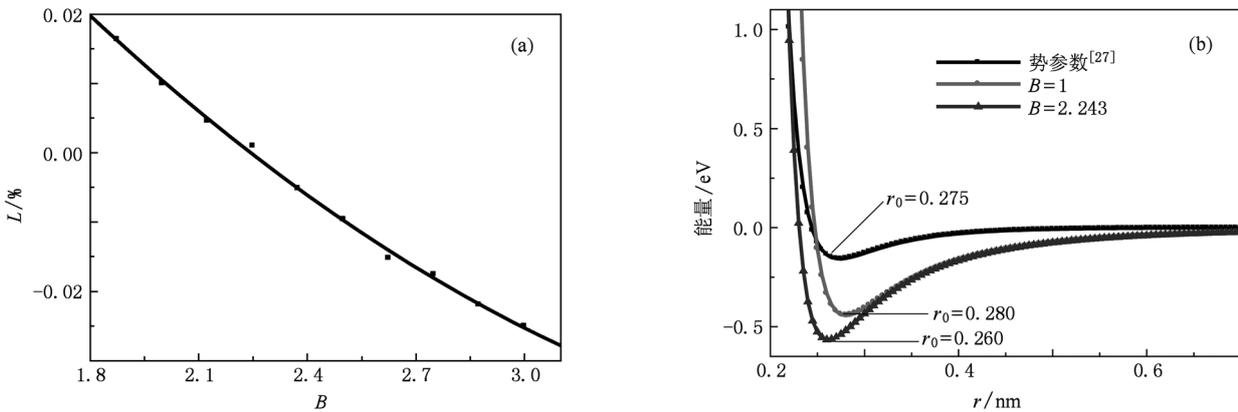


图1 线膨胀率 L 与修正因子 B 的拟合结果和两个 Zn 原子的相互作用能量 (a) 线膨胀率与修正因子的拟合结果, (b) 两个 Zn 原子的相互作用能量

从图 1(b) 中三条曲线的势阱比较可知, 对势函数势阱能量最高, $B=2.243$ 曲线的势阱能量比 $B=1$ 曲线的势阱能量更低. 单质晶体 Zn 的平均原子间距为 0.266 nm, 对大量原子进行 MD 模拟会更接近于体材料的实际情况. 此时, 相对于两个原子之间的修正因子, 长程 F-S 势函数的势阱点将向右移动 (参看势函数验证部分). 当采用修正因子 $B=2.243$, $B=1$ 进行 MD 模拟时, 势阱分别位于 0.260 和 0.280 nm 处, 进行大规模 MD 模拟时势阱分别位于 0.273 和 0.293 nm 处, $B=2.243$ 曲线的势阱位点更靠近 Zn 的平均原子间距 0.266 nm. 经修正因子 $B=2.243$ 校正过的势能曲线对体材料的描述更为合理, 使用调整后的对势项和密度项即可得到 Zn 的长程 F-S 势函数参数.

2.3. Zn-Mg 合金的长程 F-S 势参数拟合

在以上对单质拟合结果的基础上, 通过对三种合金的晶格常数和晶格能同时进行拟合, 从中获得 Zn-Mg 原子对的势参数. 此时需要将三种合金的分

数坐标固定以保持晶格构型, 可变的只有晶格能和晶格常数, 合金晶格能的目标值通过密度泛函方法计算获得. 拟合结果如表 4 所列.

从表 4 可以看出: 合金晶格常数的拟合值与实验值非常接近. 除了 MgZn_2 中 c 值的相对误差稍大 (0.918%) 外, $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ 和 MgZn_2 的晶格常数^[28,29] 的相对误差均在 0.026% 以下, 而 MgZn_2 的晶格常数 a 和 b 的相对误差甚至为零, 虽然 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 的晶格常数^[30] 的相对误差稍大, 但最大也只有 2.011%. 三种合金的晶格能偏差相对较大, 但考虑到对三种合金同时拟合, 这样的结果是可以接受的. 依据所得到的对势项和密度项, 即可得到 Zn-Mg 合金中 Zn 原子和 Mg 原子相互作用的势函数参数. 结合上述拟合单质 Mg 和单质 Zn 时得到的 Mg-Mg, Zn-Zn 相互作用, 即可得到合金中 Mg-Mg, Zn-Zn 以及 Zn-Mg 三对原子作用的势函数参数, 最终得到用于描述 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势函数参数列于表 5.

表4 实验和计算得到的物性参数及拟合结果

		晶格能/eV	a/nm	b/nm	c/nm
权重因子 ω		1.0	1000	1000	1000
$\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$	实验值 ^[28]	—	2.57758	2.57758	0.876240
	计算值	-130.14578	—	—	—
	拟合值	-148.82546	2.57826	2.57826	0.876194
MgZn_2	实验值 ^[29]	—	0.52234	0.52234	0.855620
	计算值	-16.60502	—	—	—
	拟合值	-22.28320	0.52234	0.52234	0.863474
$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	实验值 ^[30]	—	0.851867	0.851867	0.851867
	计算值	-48.58153	—	—	—
	拟合值	-64.48969	0.863161	0.868999	0.864681

表5 拟合得到的用于描述单质 Zn, Mg 及其二元合金的长程 F-S 势函数参数

	ϵ/eV	h/nm	n	m	s
Zn-Zn	0.1295093	0.26649	15	7	5.333718
Mg-Mg	0.0554157	0.32094	13	5	8.385844
Zn-Mg	0.0846379	0.29140	14	6	6.687879

3. 长程 F-S 势函数的验证

基于表5中所列的势参数,在300 K温度下对Zn, Mg单质晶体进行MD模拟. 体系共有6750个原子,

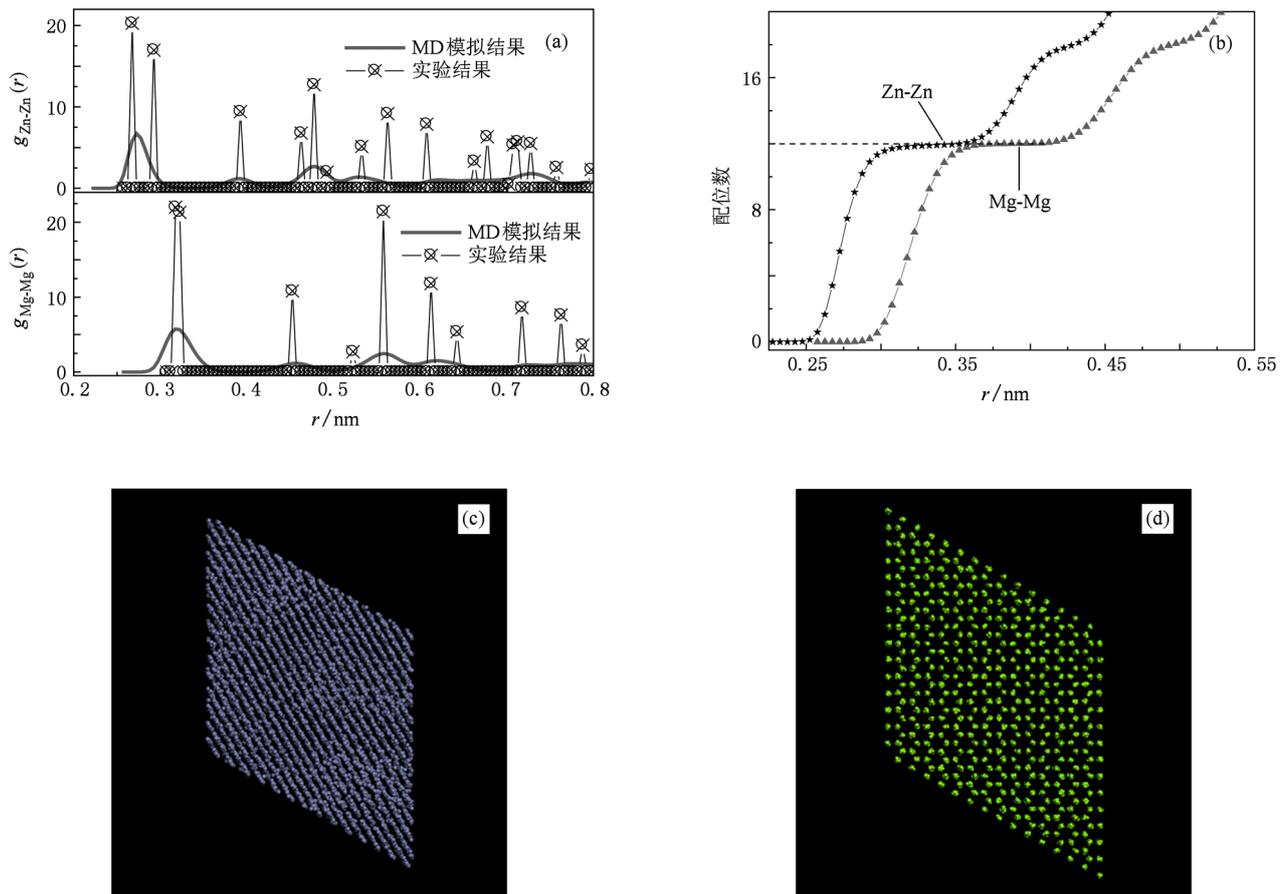


图2 采用表5中的势函数参数在300 K下MD模拟得到的单质Zn和Mg双体分布函数、配位数函数及(0001)晶面的稳态构形 (a)单质Zn和Mg双体分布函数 $g(r)$, (b)单质Zn和Mg的配位数函数, (c) Zn的(0001)晶面稳态构形, (d) Mg的(0001)晶面稳态构形

采用 DL_POLY 软件^[31],时间步长设为 5 fs,总的模拟步数为 100000. 模拟时间总长度为 0.5 ns,为使体系充分达到平衡,趋衡时间定为 0.4 ns. 模拟体系为 Berendsen 法^[32]控温的 *NPT* 系综,截断半径取 0.8 nm. 模拟 Zn, Mg 单质获得的双体分布函数 $g_{\text{Zn-Zn}}(r)$, $g_{\text{Mg-Mg}}(r)$ 和配位数 (coordination number) 函数如图 2 所示.

从图 2(a), (b) 可以看出:在 300 K 下模拟得到 Zn 和 Mg 的双体分布函数 $g(r)$ 的第一峰的模拟值分别为 0.273 和 0.318 nm,实验值则分别为 0.266 和 0.320 nm^[26],两者符合较好;Zn 和 Mg 的第一配位数均为 12,与实验值^[26]完全符合;不论是单质 Zn

还是单质 Mg, 双体分布函数的第一峰到第四峰与完美晶体的双体分布函数的峰位分布都对得非常好. 从图 2(c) 和 (d) 所示 300 K 下模拟结束时 Zn 和 Mg 的瞬时构型可以看到, Zn 除了在 (0001) 晶面上晶格有些扭曲外, Zn 和 Mg 的最终构型比较完好地保持了其晶体特性.

$\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$, MgZn_2 和 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 三种合金的 MD 模拟同样在 300 K 温度下进行,三种合金的原子数分别为 7452, 6144 和 4875,其他模拟条件与 Zn, Mg 单质模拟时一样. 模拟得到三种合金的双体分布函数 $g_{\text{Zn-Zn}}(r)$, $g_{\text{Zn-Mg}}(r)$ 和 $g_{\text{Mg-Mg}}(r)$ 以及对应的配位数函数分别如图 3、图 4 和图 5 所示.

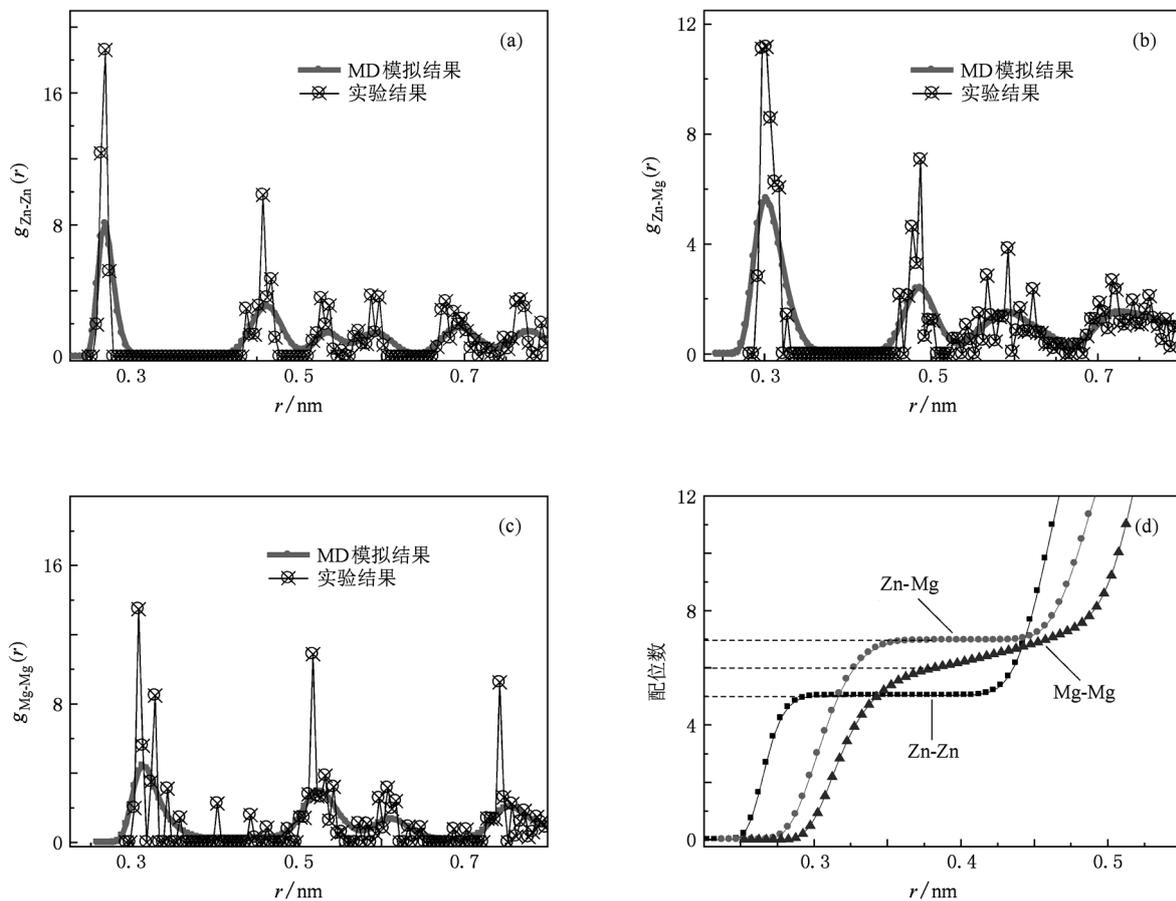


图 3 在 300K 温度下对合金 $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ 进行 MD 模拟得到的双体分布函数和合金中不同原子的配位数 (a) 双体分布函数 $g_{\text{Zn-Zn}}(r)$ 的计算值和实验值, (b) 双体分布函数 $g_{\text{Zn-Mg}}(r)$ 的计算值和实验值, (c) 双体分布函数 $g_{\text{Mg-Mg}}(r)$ 的计算值和实验值, (d) $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ 合金中 Zn-Zn, Zn-Mg 和 Mg-Mg 原子的配位数

图 3—图 5 中合金的实验值取自文献 [28—30]. $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ 在 300 K 温度下双体分布函数第一峰的峰位及配位数的计算值与实验值符合非常好,且

配位数曲线平台非常明显,只有 Mg-Mg 的第一峰的峰位与实验值稍有差别,如图 3(d) 所示. 值得注意的是,在 300 K 温度下,完美晶体的双体分布函数第

一主峰与第二主峰之间存在很多小峰,致使双体分布函数在波谷处不为零,进而使配位数平台也不是很明显.尽管如此,在 $g(r)$ 的波谷处,配位数计算值仍能与实验值相符合.对于 MgZn_2 而言,无论是 $g(r)$ 的第一峰的峰位还是配位数,其计算值都能很好地与实验值相符,如图 4 所示. $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 中, $g(r)$ 的计算值除 Mg-Mg 的第一峰与实验值有一定偏差外,其他均与实验值符合较好, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 的 Mg-Mg 配位数也与实验值相同,如图 5 (c) 所示. Zn-Zn 配位数在相关文献中没有查到,但使用文献[30]中的构型直接得到的配位数为 9.27,与本文在 300 K 温度下验证的结果相符.而计算得到 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 的 Zn-Mg 配位数为 3,与文献[30]中的实验值(2)存在着差别.

我们认为这是由次近邻距离(0.3006 nm)与第一近邻距离(0.291 nm)非常接近造成的. $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 的 Zn-Mg 次近邻配位数为 1,本文计算得到的 Zn-Mg 的配位数为 3,正好是第一配位数与第二配位数之和.双体分布函数第一峰值以及对应的第一配位数计算值与实验值的对比如表 6 所列.

最终模拟得到三种合金稳态时的构型如图 6 所示,显然它们的晶格构型保持得非常完好.本文的计算是在 300 K 下进行的,与 0 K 下的完美晶体相比,原子在理想晶格位置一定范围内的热振动更加剧烈,这也是本文计算结果中 Zn, Mg 单质及其合金双体分布函数的峰比完美晶体相对较宽、高度较低的原因.

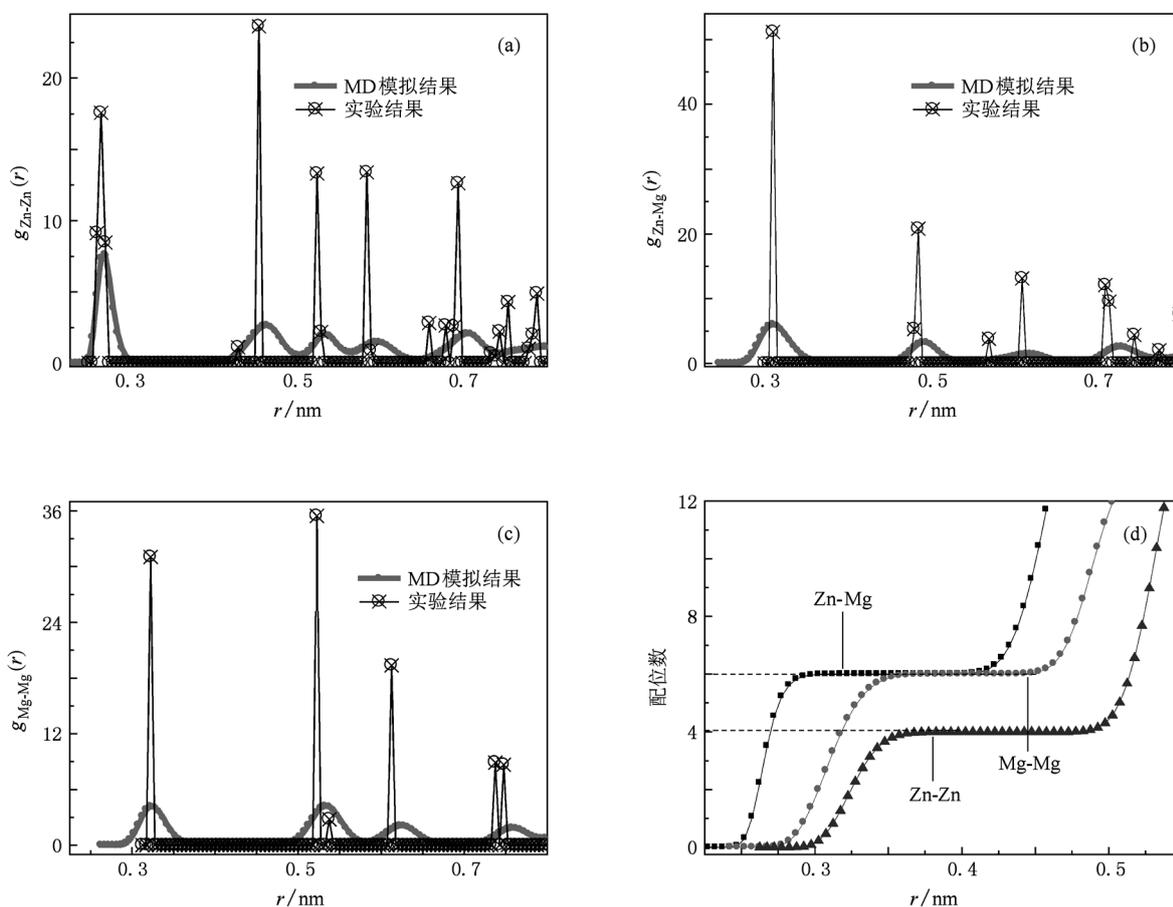


图 4 在 300 K 温度下对合金 MgZn_2 进行 MD 模拟得到的双体分布函数和合金中不同原子的配位数 (a) 双体分布函数 $g_{\text{Zn-Zn}}(r)$ 的计算值和实验值, (b) 双体分布函数 $g_{\text{Zn-Mg}}(r)$ 的计算值和实验值, (c) 双体分布函数 $g_{\text{Mg-Mg}}(r)$ 的计算值和实验值, (d) MgZn_2 合金中 Zn-Zn, Zn-Mg 和 Mg-Mg 原子的配位数

对单质 Zn, Mg 及其合金的计算结果比较分析说明本文构建的势函数参数在描述单质及其合金

的稳定相结构方面具有适用性,这为我们下一步的 Zn/Mg 界面原子扩散及相分布的模拟研究扫清了

障碍,也为各种 Zn-Mg 金属固相结构及力学、动力学性能的模拟研究提供了关键的势函数. 此外需要提及的是,Zn,Mg 及其合金 (Mg_2Zn_{11} 除外) 作为 hcp 结构的金属,F-S 势函数的描述还算比较成功,但由于 Zn 单质的 c/a 值过大,各向异性过强,F-S 势函

数的描述也遇到了困难. 虽然我们通过调整因子来减弱排斥项,从一定程度上增强了该套势函数对 Zn 的各向异性的描述,但如何进一步改善 F-S 势函数使其对 hcp 结构金属实现精确描述,仍需要从势函数物理定义的根源出发加以研究.

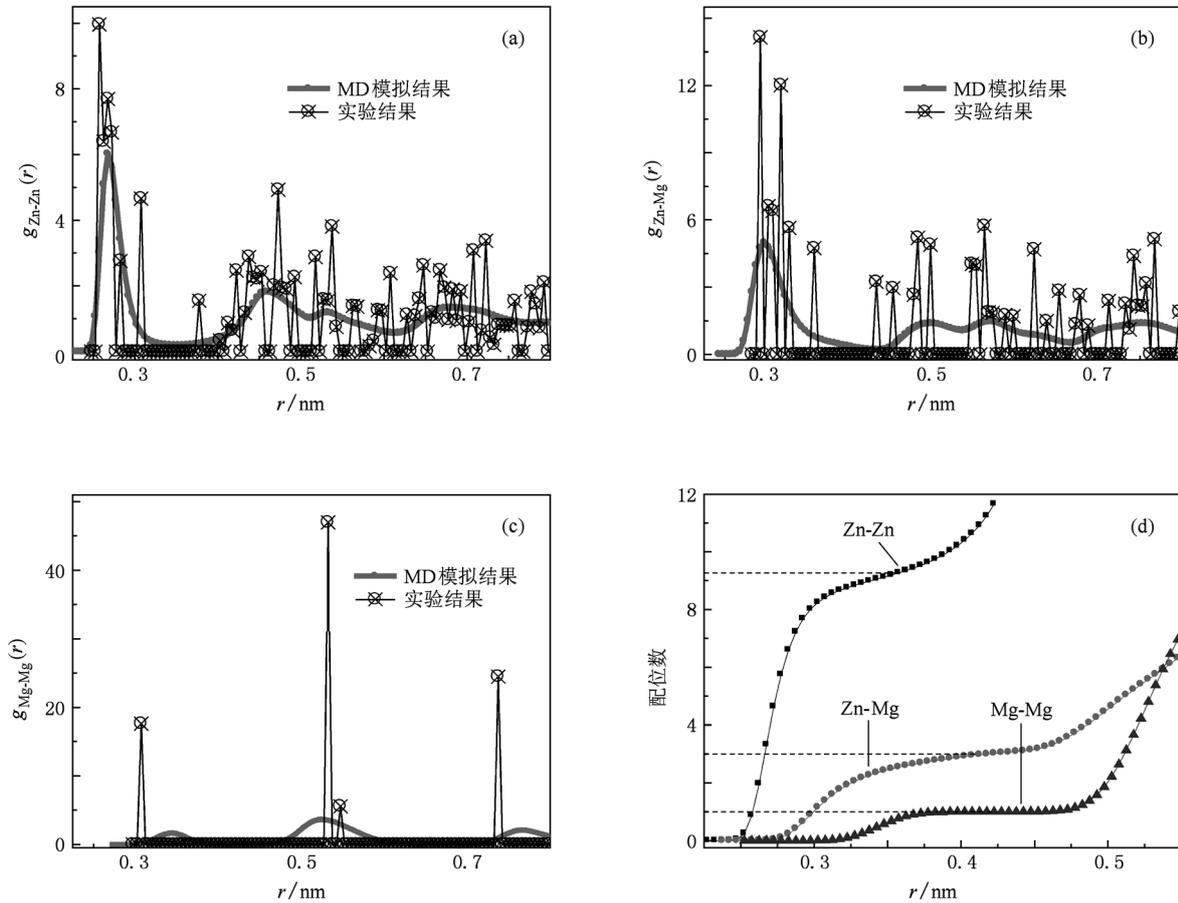


图5 在 300 K 温度下对合金 Mg_2Zn_{11} 进行 MD 模拟得到的双体分布函数和合金中不同原子的配位数 (a) 双体分布函数 $g_{Zn-Zn}(r)$ 的计算值和实验值,(b) 双体分布函数 $g_{Zn-Mg}(r)$ 的计算值和实验值,(c) 双体分布函数 $g_{Mg-Mg}(r)$ 的计算值和实验值,(d) Mg_2Zn_{11} 合金中 Zn-Zn,Zn-Mg 和 Mg-Mg 原子的配位数

表6 300 K 温度下合金 $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$ 和 Mg_2Zn_{11} 的最近邻距离 r_1 与第一配位数

		Zn-Zn		Zn-Mg		Mg-Mg	
		r_1/nm	第一配位数	r_1/nm	第一配位数	r_1/nm	第一配位数
$Mg_{21}Zn_{25}$	计算值	0.268	5.04	0.303	6.96	0.313	6
	实验值 ^[28]	0.268	5.04	0.303	6.96	0.308	6
$MgZn_2$	计算值	0.268	6	0.308	6	0.323	4
	实验值 ^[29]	0.263	6	0.306	6	0.320	4
Mg_2Zn_{11}	计算值	0.268	9.27	0.298	3	0.343	1
	实验值 ^[30]	0.265	9.27	0.291	2	0.308	1

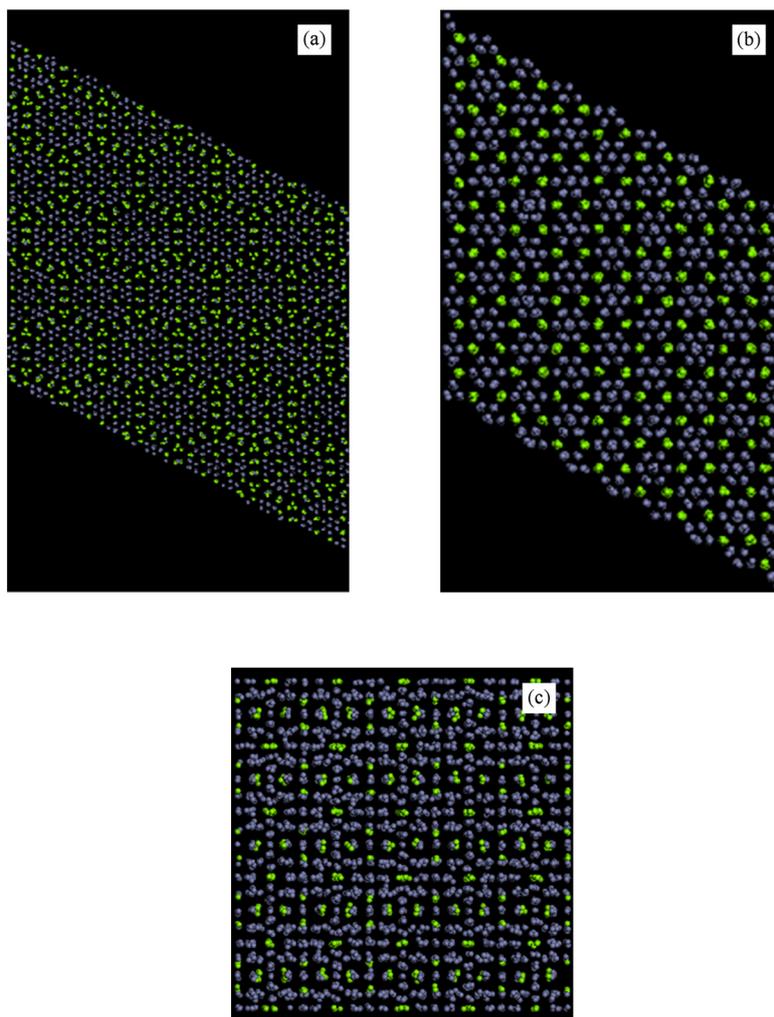


图6 300 K 温度下对 $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$ 和 Mg_2Zn_{11} 三种合金进行 MD 模拟得到(001) 晶面稳态时的构型 (a) $Mg_{21}Zn_{25}$, (b) $MgZn_2$, (c) Mg_2Zn_{11}

4. 结 论

本文拟合了单质 Mg 和 Zn 的晶格常数、晶格能、弹性常数及三种 Zn-Mg 合金的晶格常数和晶格能,获得了一套描述 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势函数参数,并进一步对势参数进行了 MD 模拟验证. 在拟合单质 Mg 的长程 F-S 势参数时,将计算得到的晶格能、晶格常数、弹性常数与相关文献的数据进行了比较,本文的结果要优于文献数据;通过引入修正因子改变拟合的排斥项,使其与密度项相匹配,

降低了原子之间的相互作用能,得到了更适合单质 Zn 的各向异性的长程 F-S 势参数. 在得到 Zn, Mg 单质势参数的基础上,固定 Mg-Mg, Zn-Zn 之间的相互作用,对 $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} 三种合金的晶格常数和晶格能进行拟合,得到了 Zn-Mg 之间的势参数,从而构建了整套描述 Zn-Mg 合金的长程 F-S 势函数参数. 用得到的长程 F-S 势参数,在 300 K 温度下对单质 Mg, Zn 以及 $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} 合金进行了 MD 模拟验证,得到的晶体结构与实验值符合很好.

- [1] Wang D, Xiao B L, Ma Z Y, Zhang H F 2009 *Scripta Mater.* **60** 112
- [2] Wloka J, Virtanen S 2007 *Acta Mater.* **55** 6666
- [3] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [4] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [5] Baskes M I 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2727
- [6] Baskes M I, Srinivasan S G, Valone S M, Hoagland R G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094113
- [7] Zhang J M, Wang D D, Xu K W 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 8217
- [8] Wang H P, Chang J, Wei B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 033506
- [9] Yuan X J, Chen N X, Shen J, Hu W Y 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 375503
- [10] Oh D J, Johnson R A 1988 *J. Mater. Res.* **3** 471
- [11] Zhang B W, Hu W Y, Shu X L 2002 *Theory of Embedded Atom Method and Its Application to Materials Science—Atomic Scale Materials Design Theory* (Changsha: Hunan University Press) p245 (in Chinese)[张邦维、胡望宇、舒小林 2002 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用——原子尺度材料设计理论(长沙:湖南大学出版社)第245页]
- [12] Liu X Y, Adams J B, Ercolessi F, Moriarty J A 1996 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **4** 293
- [13] Sun D Y, Mendeleev M I, Becker C A, Kudin K, Haxhimali T, Asta M, Hoyt J J, Karma A, Srolovitz D J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 24116
- [14] Brommer P, Gahler F 2006 *Phil. Mag.* **86** 753
- [15] Brommer P, Gahler F 2007 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **15** 295
- [16] Igarashi M, Khantha M, Vitek V 1991 *Phil. Mag. B* **63** 603
- [17] Pasianot R, Savino E J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12704
- [18] Sutton A P, Chen J 1990 *Phil. Mag. Lett.* **61** 139
- [19] Gale J D, Rohl A L 2003 *Mol. Simul.* **29** 291
- [20] Hu Z G, Liu Y H, Wu Y Q, Shen T, Wang Z K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7838 (in Chinese)[胡志刚、刘益虎、吴永全、沈通、王召柯 2009 物理学报 **58** 7838]
- [21] Kart O S, Tomak M, Uludogan M, Cagin T 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **337** 101
- [22] Zhang Y G, Guo G J 2000 *Phys. Earth Planet. Inter.* 122 289
- [23] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [24] Wedig U, Jansen M, Paulus B, Rosciszewski K, Sony P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205123
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (7th ed) (New York: Wiley) p23
- [27] 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]
- [28] Cerny R, Renaudin G 2002 *Acta Crystallogr. C* **58** i154
- [29] Wandahl G, Christensen A N 1989 *Acta Chem. Scand.* **43** 296
- [30] Samson S 1949 *Acta Chem. Scand.* **3** 835
- [31] Smith W, Forester T R 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 136
- [32] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684

Long-range Finnis-Sinclair potential for Zn-Mg alloy^{*}

Wang Zhao-Ke Wu Yong-Quan[†] Shen Tong Liu Yi-Hu Jiang Guo-Chang

(Key Laboratory of Modern Metallurgy and Materials Processing of Shanghai, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 24 July 2010; revised manuscript received 6 March 2011)

Abstract

A set of optimal long-range Finnis-Sinclair (F-S) potential parameters of single Mg are achieved by fitting the lattice energy, lattice constants, and elastic constants to experimental results. With the same method, the set of the F-S potential parameters of single Zn are obtained through the introduction of modifying factor to the repulsive term. Finally, the lattice energy and lattice constants of $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$ and Mg_2Zn_{11} alloys are further fitted to achieve the F-S potential parameters of Zn-Mg based on the previous F-S potential parameters of Mg-Mg and Zn-Zn. After that, a series of molecular dynamics simulations of single Mg, Zn, and $Mg_{21}Zn_{25}$, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} alloys is performed at 300 K with the achieved F-S potential parameters, thereby proving the F-S potential parameters to be appropriate for the description of Zn-Mg alloys. The long-range F-S potential parameters of Zn and Zn, Mg and Mg, Zn and Mg are obtained.

Keywords: long-range Finnis-Sinclair potential, Zn-Mg alloy, molecular dynamics simulation

PACS: 61.50.-f, 34.20.Cf, 61.43.Bn

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50504010, 50974083, 50774112), the "Qimingxing" Program for Young Scientists of Shanghai, China (Grant No. 07QA14021), the Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University of Ministry of Education, China (Grant No. IRT0739) and the Scientific Research Innovation Program of the Committee of Education of Shanghai, China (Grant No. 09YZ24).

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