

Cu 固液界面能的分子动力学计算*

周化光 林鑫[†] 王猛 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2012年6月25日收到; 2012年9月11日收到修改稿)

本文使用分子动力学方法对液相 Cu 中不同半径晶胚的生长和熔化行为进行了研究. 随着半径的增加, 晶胚生长的临界温度升高. 临界形核过冷度和晶胚半径倒数成正比关系, 这和经典形核理论一致. 由上述关系计算得到 Cu 的 Gibbs-Thomson 系数为 1.12×10^{-7} K·m, Cu 的固液界面能为 0.146 J/m², Cu 的 Turnbull 系数为 0.416, 这些计算值均与实验值一致.

关键词: 分子动力学, 经典形核理论, 固液界面能

PACS: 68.08.-p, 82.60.Nh

DOI: 10.7498/aps.62.056803

1 引言

金属的熔化和凝固过程对金属的最终组织形成具有重要的影响^[1,2]. 固液界面能是影响金属熔化和凝固过程的重要参数. 正是由于固液界面能的存在, 导致了金属在熔化和凝固时的过热度和过冷度存在不对称性. 同时, 凝固体系中的形核率也和固液界面能紧密相关^[3-5], 特别是, 形核后的枝晶的生长速度和尖端半径也同样受到固液界面能及其各向异性行为的影响^[6,7]. 目前, 人们已经发展出各种各样的方法来获得固液界面能.

早在 1950 年, Turnbull^[3] 就基于经典形核理论由均质形核率估算固液界面能. 为了避免异质核心对形核的影响, 实验中采用了直径只有几十微米的小熔体液滴来实现均质形核. 然而即便如此, 实验中还是难以完全消除异质核心的影响. 随后发展起来的晶界凹槽法逐渐被用于固液界面能的测量^[8-10]. 由于金属的不透明性, 晶界凹槽形态需要通过淬火法经晶界腐蚀获得, 所以该方法主要应用于合金体系的固液界面能测量, 同时, 淬火往往同样会造成淬火后的界面形态相比实际形态产生一定的偏离.

近年来, 作为材料物性参数实验测定的补充, 分子动力学方法逐渐成为一种有效的物性参数获取手段^[11-13], 并用于固液界面能的计算. 目前形成了两种比较成熟的固液界面能分子动力学计算方法: 劈开法^[14-16]和毛细波动法^[17]. Broughton 和 Gilmer 首先提出了劈开法^[14]并计算了 LJ 势体系的固液界面能. Davidchack 和 Laird 改进了劈开法, 用劈开墙取代劈开势, 计算了硬球势^[15]和 LJ 势^[16]体系的固液界面能. 由于劈开法在构造固液界面时要求过程可逆, 而实际物质的势函数比模型势复杂得多, 很难做到过程可逆, 目前文献中只见到用劈开法计算 H₂O^[18]和 Si^[19]的固液界面能. 研究者仍在不断改进劈开法^[20-23], 以期更加方便地应用这种方法计算实际物质的固液界面能. Hoyt, Asta 和 Karma 首先提出了毛细波动法^[17]并计算了 Ni 的固液界面能. 随后, 这种方法被用于计算金属 Al^[24,25], Au^[26], Ag^[26], Fe^[27,28], Mo^[29], V^[29], Mg^[30], 合金 Ni-Cu^[31], Cu-Ag-Au^[32], 硬球势^[33]和 LJ^[34]势体系的固液界面能. 毛细波动法通过计算固液界面刚度间接计算固液界面能, 计算误差比劈开法大.

近年来, 有研究者受到 Turnbull 实验的启发, 发展了一种新的方法计算固液界面能^[35]. Bai 和 Li^[35] 在过冷熔体中人为放入不同半径的晶胚, 研

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971102 和 50901061)、国家重点基础研究发展计划 (973)(批准号: 2011CB610402)、高等学校学科创新引智计划 (批准号: 08040) 和西北工业大学凝固技术国家重点实验室基金 (批准号: 02-TZ-2008) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xlin@nwpu.edu.cn

究过冷度和临界形核半径的关系,并据此计算 LJ 模型势体系的固液界面能. Shibuta 和 Suzuki 研究了液相金属中晶胚的生长和熔化,根据过冷度和临界形核半径倒数的关系计算 Fe^[36,37], Cr^[38], Ni^[38] 的固液界面能,和 Turnbull 的实验结果一致. 本文针对目前在日常工业和电子行业应用较广的金属 Cu,使用分子动力学方法研究了液相 Cu 中不同半径晶胚的生长和熔化行为,基于经典形核理论计算了 Cu 的固液界面能,并和 Turnbull 的实验结果进行比较.

2 计算方法

本文使用分子动力学方法研究液相 Cu 中不同半径晶胚的生长和熔化行为. 其中, Cu 原子的热力学势采用 Sutton-Chen 势函数^[39]:

$$E = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_j V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

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

其中 E 为体系总势能, V 是对势项, r_{ij} 表示两原子 i 和 j 之间的距离, ρ_i 是原子 i 位置处的电子密度, ε 是具有能量单位的参数, c 是正的无量纲参数, a 表示面心立方晶格常数, n 和 m 是正整数并且 $n > m$, Cu 的 Sutton-Chen 势函数参数具体取值如表 1 所示.

表 1 Cu 的 Sutton-Chen 势函数参数^[39]

| a/nm | ε/eV | c | n | m |
|---------------|-------------------------|--------|-----|-----|
| 0.3603 | 0.0057921 | 84.843 | 10 | 5 |

分子动力学通过对势函数求导,计算各个原子

受到的力,通过求解牛顿运动方程,得到每个时间步各个原子的速度和坐标. 本文使用 NPT 系综,用蛙跳法进行牛顿运动方程积分,时间步长为 2 fs,截断半径为 0.8 nm. 本文使用 Berendsen^[40] 热浴和压强浴进行温度和压强的控制,对整个体系使用周期性边界条件. 本文使用 DLPOLY^[41] 软件进行分子动力学计算. 计算中发现,对于本文所使用的原子数,在熔点附近,一般计算 100 ps,即可使体系达到充分平衡.

3 结果和讨论

3.1 Cu 熔点的确定

为了确定 Cu 熔体中不同半径晶胚的临界形核过冷度,本文首先计算了在上述势函数下 Cu 的熔点. 首先将 12800 个 Cu 原子放在 $1.02 \text{ nm} \times 10.19 \text{ nm} \times 14.41 \text{ nm}$ 的长方体盒子里,在低于熔点的温度 1000 K 下计算 100 ps 使体系达到充分平衡,体系仍然保持面心立方晶格结构. 固定一半原子,在高于熔点的温度 2000 K 下计算 100 ps,充分熔化另一半原子,这样就形成了如图 1(a) 所示的上半部分为固相下半部分为液相的固液共存体系,并且固液界面为平界面. 然后将图 1(a) 所示的体系构型在熔点附近不同温度下计算 100 ps,得到的体系构型如图 1(b) 和 (c) 所示. 为了确定体系是生长还是熔化,本文首先识别出固相原子、液相原子和界面原子,根据固相原子数变化判断体系是生长还是熔化,固相原子数增加说明体系生长,固相原子数减少说明体系熔化. 本文使用由 Morris 提出的序参数法^[24] 区分固相原子、液相原子和界

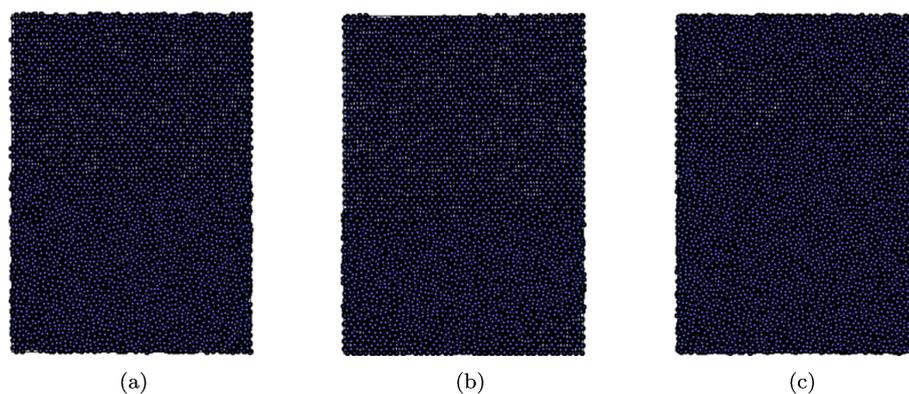


图 1 初始构型和在不同温度下计算 100 ps 后的构型 (a) 为初始构型; (b) 和 (c) 分别为 1190 K 和 1230 K 温度下计算 100 ps 后的构型

面原子. 在这种方法中, 使用下面的公式计算每一个原子的序参数:

$$\phi = \left| \frac{1}{N_q Z} \sum_{r,q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2, \quad (4)$$

其中 Z 是原子最近邻原子数, N_q 是满足 $\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) = 1$ 的倒易矢量 \mathbf{q} 的数目, 矢量 \mathbf{r} 是原子和它近邻原子之间的矢量. 序参数越大, 说明原子越有序, 对于理想晶格, 原子的序参数为 1, 对于液相, 原子序参数接近 0. 本文计算出 Cu 原子序参数随长方体盒子最长边方向的分布如图 2 所示.

由图 2 可知, 初始构型的两个界面位置分别在原点附近和体系上下交接处. 1190 K 温度下计算 100 ps 后的构型原点处的界面向下移动, 上下交接处的界面向上移动, 并且上下交接处的界面变宽, 这也可以从图 1(b) 中看出来. 1230 K 温度下计算 100 ps 后的构型原点处的界面向下移动, 上下交接处的界面向上移动, 这也可以从图 1(c) 中看出来. 从图 2 还可以看出, 固相原子的序参数都大于 0.5, 液相原子的序参数都小于 0.3, 可将序参数大于 0.5 的原子都认为是固相原子. 不同温度下计算 100 ps 后体系中固相原子数如表 2 所示.

从表 2 可以看出, 温度低于 1210 K 时, 体系的固相原子数增加, 意味着体系开始生长, 温度高于 1210 K 时, 体系的固相原子数减少, 意味着体系开始熔化, 而在温度 1210 K 下, 体系的固相原子数基本不变, 所以在这种势函数作用下 Cu 的熔点为 1210 K, 比实验值 1358 K^[42] 低. 由于势函数参数是通过拟合内聚能和弹性常数等一些力学参量得到的, 所以其熔点计算结果存在一定偏差是可以接受的.

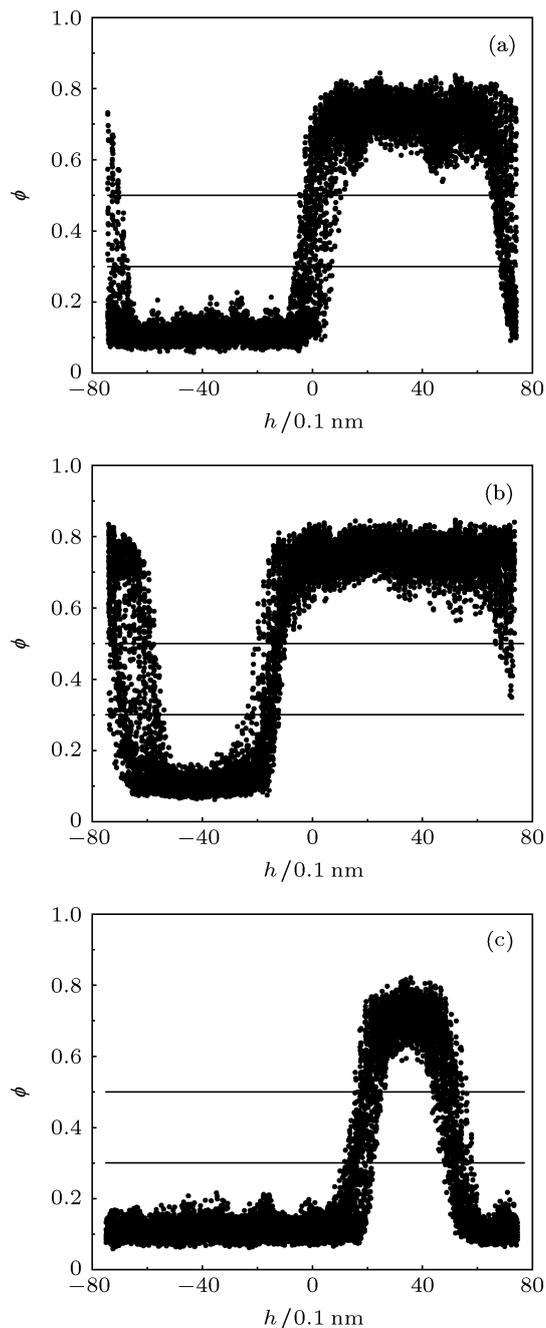


图 2 序参数沿长方体盒子最长边方向分布图 (a)—(c) 分别对应图 1(a)—(c) 的体系构型

表 2 不同温度下计算 100 ps 后体系中的固相原子数

| 温度/K | 初始 | 1190 | 1195 | 1200 | 1205 | 1210 | 1215 | 1220 | 1225 | 1230 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 固相原子数 | 6019 | 8481 | 7707 | 7245 | 6579 | 6050 | 5694 | 4465 | 3686 | 2830 |

3.2 液相 Cu 中晶胚的生长和熔化

根据经典形核理论^[43], 过冷熔体中形成半径

为 r 的晶胚吉布斯自由能的改变为

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}, \quad (5)$$

其中, γ_{SL} 是固液界面能, ΔG_v 是相同温度下单位体

积固液吉布斯自由能差. ΔG_V 可由下式估算:

$$\Delta G_V = L_V \frac{\Delta T}{T_M}, \quad (6)$$

其中 L_V 是在熔点温度下单位体积的熔化潜热, T_M 是熔点, ΔT 是过冷度. (4) 式取极大值时的临界半径为

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma_{SL} T_M}{L_V} \frac{1}{\Delta T}. \quad (7)$$

由 (7) 式可知, 对于给定过冷度, 存在临界形核半径, 大于这个半径的晶胚会继续生长, 小于这个半径的晶胚则会熔化. 为了计算上的方便, 本文从另一个角度考虑这个问题, 对于给定半径的晶胚, 在低于临界温度时长大, 在高于临界温度时熔化, 不同半径的晶胚有不同的临界形核温度.

液相 Cu 中晶胚的生长和熔化模拟过程如下: 32000 个 Cu 原子被放在边长为 7.21 nm 的立方体盒子中, 在熔点温度 1210 K 下计算 100 ps 使体系达到充分平衡, 体系仍然保持面心立方晶相结构. 在中心位置取一定半径的晶胚固定, 计算过程中晶胚内的原子坐标保持不变, 在高于熔点温度较多的 2000 K 下计算 100 ps, 充分熔化晶胚外部的原子, 这样就形成了中心晶胚被液相包裹的体系, 如图 3(a) 所示是半径为 2 nm 的晶胚被液相包裹. 再将这样的体系在低于熔点温度下急冷, 在不同温度下计算 100 ps, 然后计算 Cu 原子的序参数, 根据固相原子数增加或者减少来判断晶胚处于生长还是熔化状态.

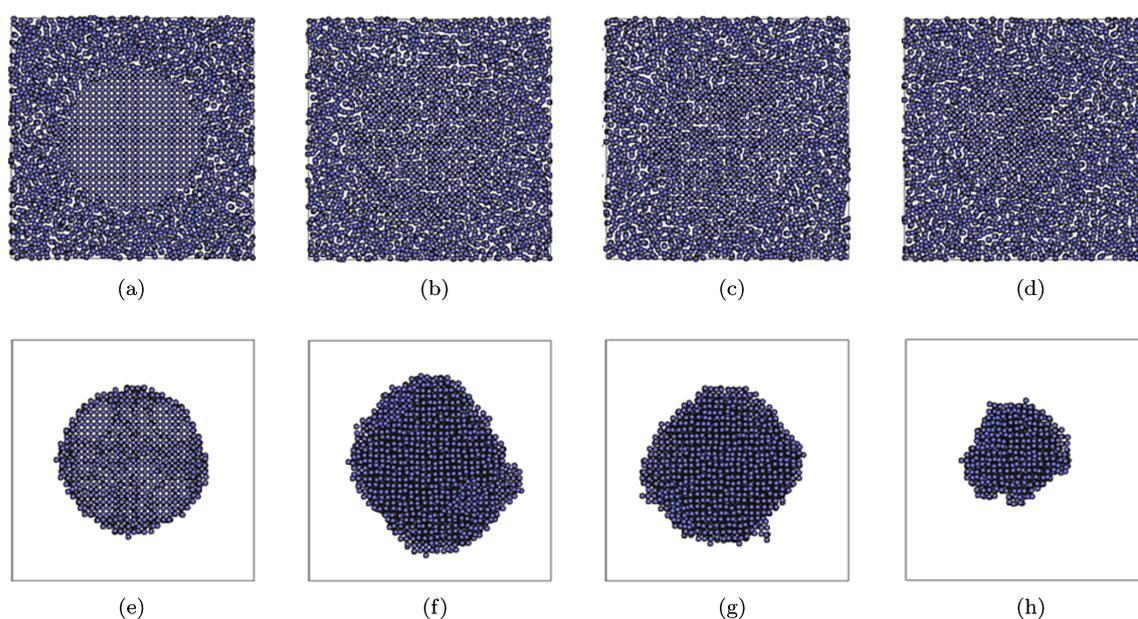


图 3 液相 Cu 中半径为 2 nm 的晶胚在不同温度下生长和熔化现象 (a)—(d) 为体系剖面图, (a) 为初始结构; (b) 为温度 1080 K 下晶胚生长情况; (c) 为温度 1081 K 下晶胚演化情况; (d) 为温度 1082 K 下晶胚熔化情况, 为了更加清楚的看到固相原子; (e)—(h) 分别对应着 (a)—(d) 只显示固相原子的立体图

表 3 半径 2 nm 晶胚在不同温度下计算 100 ps 后体系中的固相原子数

| 温度/K | 初始晶核 | 1080 | 1081 | 1082 |
|-------|------|------|------|------|
| 固相原子数 | 3818 | 5145 | 4133 | 3110 |

液相 Cu 中半径为 2 nm 的晶胚在不同温度下计算 100 ps 后生长或者熔化情况如图 3 所示, 从图中可以看出, 在温度 1080 K 下, 晶胚长大, 在温度 1082 K 下, 晶胚熔化, 而在温度 1081 K 下, 晶胚基本不变, 所以半径为 2 nm 的晶胚临界温度为 1081

K. 为了更准确判断体系是生长还是熔化, 本文用序参数法计算出计算前后体系的固相原子数, 半径为 2 nm 的晶核在不同温度下的固相原子数如表 3 所示.

由表 3 可见, 半径为 2 nm 的晶胚在温度 1080 K 下固相原子数增加, 在温度 1082 K 下固相原子数减小, 在温度 1081 K 下固相原子数略有增加, 所以半径为 2 nm 的晶核生长和熔化的临界温度是 1081 K. 确定出不同半径晶胚的临界形核温度后, 就可以由上文确定出的熔点计算出不同半径晶胚的临界形核过冷度.

研究过程中发现, 晶胚在不同温度下要么生长, 要么熔化, 无法稳定存在. 这是因为晶胚吉布斯自由能在晶胚半径为临界形核半径时取得极大值, 晶胚半径稍有偏离, 晶胚吉布斯自由能都会减小, 所以晶胚的生长和熔化都是自发过程.

3.3 液相 Cu 中晶胚的 Gibbs-Thomson 效应

金属在凝固过程中, 固液界面曲率会对固液界面温度造成影响, 这种效应称为 Gibbs-Thomson 效应^[43], 固液界面过冷称为 Gibbs-Thomson 过冷, 也称为曲率过冷, 曲率过冷和界面曲率成正比关系. Gibbs-Thomson 效应^[43]的模型是

$$\Delta T = \Gamma K, K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \quad (8)$$

其中, ΔT 是固液界面过冷度, Γ 是 Gibbs-Thomson 系数, K 是曲率, 对于球体, $K = 2/R$, R 是球体半径. 对于球形晶核, (7) 式可写成

$$\Delta T = 2\Gamma \frac{1}{R}. \quad (9)$$

Gibbs-Thomson 系数 Γ 由下式给出:

$$\Gamma = \frac{\gamma_{SL}}{\Delta S}, \quad (10)$$

其中, γ_{SL} 是固液界面能, ΔS 是熔化熵, ΔS 和熔化焓 ΔH 的关系为

$$\Delta S = \frac{\rho_S \Delta H}{T_M}, \quad (11)$$

其中 ρ_S 是固相数密度, ΔH 是熔化潜热, T_M 是熔点.

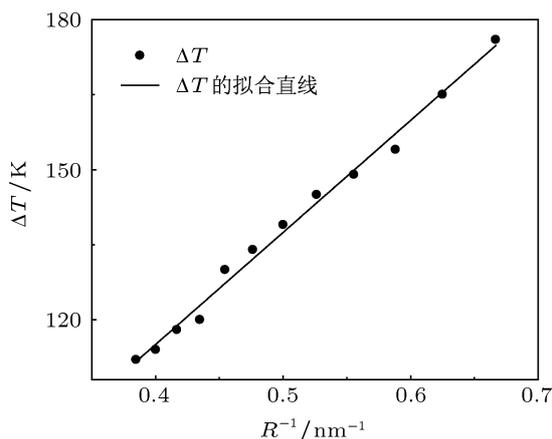


图4 临界形核过冷度和晶胚半径倒数之间的关系

临界形核过冷度和晶胚半径倒数之间的关系如图4所示, 从图中可以看出, 临界形核过冷度和晶胚半径倒数成线性关系. 拟合图4中直线的方程为

$$\Delta T = 20 + 2.24 \times 10^{-7} \frac{1}{R}, \quad (12)$$

其中 ΔT 是临界形核过冷度, R 是晶胚半径. 直线斜率的一半即为 Cu 的 Gibbs-Thomson 系数 Γ , 为 $1.12 \times 10^{-7} \text{ K}\cdot\text{m}$, 和实验值^[3] $1.29 \times 10^{-7} \text{ K}\cdot\text{m}$ 一致. 把 (12) 式和 (9) 式比较后, 可以发现 (12) 式多了一个常数项, 在晶核半径 R 趋于无穷大时, 也就是固液界面是平界面的情况下, 临界形核过冷度理论上应该为零, 现在却是 20 K, 这说明熔点偏高了 20 K, 用 Gibbs-Thomson 效应模型得到 Cu 的熔点为 1190 K, 比上文固液共存法计算出来的熔点值稍低. 两种不同方法计算出来的熔点值有所偏差, 但是偏差不大, 说明两种方法计算出来的熔点比较可靠. 下文也将进一步讨论熔点的微小差异对于其他热力学参数的影响.

3.4 熔化熵和固液界面能的计算

由 (11) 式可知要想计算熔化熵 ΔS , 需要知道固相数密度 ρ_S , 熔化潜热 ΔH 以及熔点 T_M . 熔化潜热 ΔH 是熔点温度下固相体系和液相体系焓的差值. 计算 Cu 熔化潜热 ΔH 的过程如下: 32000 个 Cu 原子被放在边长为 7.21 nm 的立方体盒子中, 在熔点温度 1210 K 下计算 100 ps 使体系充分平衡, 体系保持面心立方晶相结构, 记录体系的焓为 -106560 eV , 然后将体系在高于熔点的温度 2000 K 下计算 100 ps, 体系充分熔化后, 再在熔点温度 1210 K 下计算 100 ps 使体系充分平衡, 记录此时体系的焓为 -102950 eV . 计算 Cu 的熔化潜热为 $\Delta H = 0.113 \text{ eV/atom} = 1.808 \times 10^{-20} \text{ J/atom}$.

面心立方 Cu 的晶格常数为 0.3603 nm, 一个晶格含有 4 个原子, 所以固相数密度 $\rho_S = 8.552 \times 10^{28} \text{ atom/m}^3$. 由固液共存法得到 Cu 的熔点 $T_M = 1210 \text{ K}$. 将 ΔH , ρ_S , T_M 的值代入 (11) 式中计算得到 Cu 的熔化熵 ΔS 如表 4 所示, 和实验值^[42] 一致. 由 (10) 式计算 Cu 的固液界面能, 结果如表 4 所示, 和 Turnbull^[3] 的实验值相比偏低. 由 Turnbull^[3] 给出的熔化潜热和固液界面能的经验关系式 $\gamma_{SL} = \alpha \rho_S^{2/3} (\Delta H_f / N_a)$ 计算出 Turnbull 系数 α 如表 4 所示, 和实验值^[3] 一致. 在本文使用的势函数下 Cu 的熔点比实验值低, 导致了 Cu 的 Gibbs-Thomson 系数和熔化熵比实验值低, 使得 Cu 的固液界面能比实验值偏低. Cu 的固液界面能偏低又进一步导致了 Cu 的 Turnbull 系数比理论值 0.45 偏低.

现在来讨论上文两种方法计算熔点的微小差异对于其他热力学参数的影响. 依据 Gibbs-

Thomson 模型得到的熔点 1190 K 进行计算, Cu 的熔化潜热 $\Delta H = 0.113 \text{ eV/atom} = 1.808 \times 10^{-20} \text{ J/atom}$, Cu 的熔化熵 ΔS , Cu 的固液界面能 γ_{SL} , Turnbull 系数 α 如表 4 所示. 可见, 在 Gibbs-Thomson 模

型得到的熔点 1190 K 下, 热力学参数和在固液共存法得到的熔点 1210 K 下基本一致, 可见采用两种方法获得的熔点数据之间的偏差并未对熔化潜热、熔化熵以及固液界面能造成过大影响.

表 4 Cu 的热力学参数计算值以及实验值

| 热力学参数以及单位 | 熔化熵 $\Delta S / (10^6 \text{ J/K}\cdot\text{m}^3)$ | 固液界面能 $\gamma_{\text{SL}} / (\text{J/m}^2)$ | Turnbull 系数 α |
|-------------------|--|---|----------------------|
| 计算值 (采用固液共存法熔点) | 1.28 | 0.143 | 0.407 |
| 计算值 (采用 G-T 模型熔点) | 1.30 | 0.146 | 0.416 |
| 实验值 | 1.37 ^[42] | 0.177 ^[3] | 0.439 ^[3] |

4 结论

本文用分子动力学方法研究了液相 Cu 中不同半径晶胚的生长和熔化行为. 结果表明, 不同半径晶胚具有不同的临界形核温度, 并且临界形核过冷度和晶胚半径成反比, 和经典形核理论一致. 计算得到 Cu 的 Gibbs-Thomson 系数为 1.12×10^{-7}

K·m, 熔化熵 ΔS 为 $1.30 \times 10^6 \text{ J/K}\cdot\text{m}^3$, 固液界面能为 0.146 J/m^2 , Turnbull 系数 α 为 0.416, 这些值均和实验值一致. 用固液共存方法计算得到 Cu 的熔点为 1210 K, 和用 Gibbs-Thomson 模型得到的熔点 1190 K 一致, 均比实验值 1356 K 低, 熔点的降低导致了固液界面能比实验值偏低.

- [1] Boettinger W J 2000 *Acta Mater.* **48** 43
- [2] Asta M 2009 *Acta Mater.* **57** 941
- [3] Turnbull D 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 1022
- [4] Turnbull D, Cech R E 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 804
- [5] Guo Y L, Wang J C, Wang Z J, Tang S, Zhou Y H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146401 (in Chinese) [郭耀麟, 王锦程, 王志军, 唐赛, 周尧和 2012 物理学报 **61** 146401]
- [6] Chen M W, Wang Z D, Xu J J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1691 (in Chinese) [陈明文, 王自东, 徐鉴君 2009 中国物理 B **18** 1691]
- [7] Zhou S Q 2007 *Chin. Phys. B* **16** 1167 (in Chinese) [周世琦 2007 中国物理 B **16** 1167]
- [8] Jones D R H 1974 *J. Mater. Sci.* **9** 1
- [9] Schaefer R J, Glicksman M E, Ayers J D 1975 *Philos. Mag.* **32** 725
- [10] Maraşlı N, Keşlioğlu K, Arslan B 2003 *J. Crystal Growth* **247** 613
- [11] Wen Y H, Zhu T, Cao L X, Wang C Y, 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2520 (in Chinese) [文玉华, 朱弢, 曹立霞, 王崇愚 2003 物理学报 **52** 2520]
- [12] Zhang C, Lv H F, Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2329 (in Chinese) [张超, 吕海峰, 张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2329]
- [13] Chen J, Jing F Q, Zhang J L, Chen D Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2386 (in Chinese) [陈军, 经福谦, 张景琳, 陈栋泉 2002 物理学报 **51** 2386]
- [14] Broughton J Q, Gilmer G H 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 5759
- [15] Davidchack R L, Laird B B 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4751
- [16] Davidchack R L, Laird B B 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 7651
- [17] Hoyt J J, Asta M, Karma A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5530
- [18] Handel R, Davidchack R L, Anwar J, Brukhno A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 036104
- [19] Apte P A, Zeng X C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 221903
- [20] Laird B B, Davidchack R L, Yang Y, Asta M 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 114110
- [21] Laird B B, Davidchack R L 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 204101
- [22] Davidchack R L 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 234701
- [23] Frolov T, Mishin Y 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 054702
- [24] Morris J R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144104
- [25] Morris J R, Lu Z Y, Ye Y Y, Ho K M 2002 *Inter. Sci.* **10** 143
- [26] Hoyt J J, Asta M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214106
- [27] Sun D Y, Asta M, Hoyt J J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 174103
- [28] Sun D Y, Asta M, Hoyt J J, Mendeleev M I, Srolovitz D J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 020102
- [29] Hoyt J J, Asta M, Sun D Y 2006 *Philos. Mag.* **86** 3651
- [30] 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** 024116
- [31] Asta M, Hoyt J J, Karma A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 100101
- [32] Potter A A, Hoyt J J 2011 *J. Crystal Growth* **327** 227
- [33] Davidchack R L, Morris J R, Laird B B 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 094710
- [34] Morris J R, Song X 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 3920
- [35] Bai X M, Li M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 124707
- [36] Shibuta Y, Watanabe Y, Suzuki T 2009 *Chem. Phys. Lett.* **475** 264
- [37] Watanabe Y, Shibuta Y, Suzuki T 2010 *ISIJ Inter.* **50** 1158
- [38] Hashimoto R, Shibuta Y, Suzuki T 2011 *ISIJ Inter.* **51** 1664
- [39] Luo S N, Ahrens T J, Çağın T, Strachan A, Goddard W A III 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134206
- [40] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F V, Dinola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [41] Todorov I T, Smith W 2010 The DL-POLY 4.01 user manual (STFC Daresbury Laboratory, Warrington WA44AD Cheshire, UK) p92-163
- [42] <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>
- [43] Kurz W, Fisher D J 1998 *Fundamental of Solidification* (4th revised edition) (Aedermannsdorf Switzerland: Trans Tech Publication) p21

Calculation of crystal-melt interfacial free energy of Cu by molecular dynamics simulation*

Zhou Hua-Guang Lin Xin[†] Wang Meng Huang Wei-Dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 25 June 2012; revised manuscript received 11 September 2012)

Abstract

The growing and melting of crystal nuclei in liquid Cu are investigated by molecular dynamics simulation. The critical undercooling is proportional to the reciprocal of the nanoparticle radius. The Gibbs-Thomson coefficient of Cu is 1.12×10^{-7} K·m. Then the crystal-melt interfacial free energy of Cu is 0.146 J/m^2 estimated from the Gibbs-Thomson coefficient, and the Turnbull coefficient of Cu is 0.416. All the values by simulation are consistent with the experimental results of Turnbull.

Keywords: molecular dynamics, classical nucleation theory, Gibbs-Thomson effect

PACS: 68.08.-p, 82.60.Nh

DOI: 10.7498/aps.62.056803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50971102 and 50901061), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610402), the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (Grant No. 08040), and the fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU (Grant No. 02-TZ-2008).

[†] Corresponding author. E-mail: xlin@nwpu.edu.cn