

非晶铁结构的加压模拟^{*}

洪景新¹⁾ 沈中毅 殷岫君 张 云 何寿安

(中国科学院物理研究所)

1986 年 10 月 29 日收到

提 要

本文用计算机模拟方法探讨了金属玻璃在加压过程中的变化。根据铁的状态方程拟合了 Lennard-Jones 双体势,用能量极小化方法松弛以得到具有周期性边界的含有 1067 个原子的非晶铁模型,并研究了加压状态下径向分布函数的变化。从第二峰中两个亚峰模糊化的趋势判断,加压可能破坏非晶合金中已经存在的局域有序关联。文中还估算了非晶铁的 $P-V$ 曲线。

一、引 言

有关非晶态合金结构方面的知识目前仍相当贫乏。这主要是由于对一个非晶结构尚难下一个明确的定义,也因为还缺少直接测定这些结构中细节的有效实验方法。非晶结构模型化技术的发展是和这些现状密切相关的。结构的模拟当前主要采用计算机模型化的方法。这种方法补充了由实验测量所得结构方面的知识,并且从另一方面给实验现象的解释提供旁证和启发。由于这种方法在研究非晶结构时表现出潜在的机动性和有效性,有人认为,理论和结构模型化的研究,正在比实验更快地促进非晶结构知识的进展^[1]。有关单组元体系和双组元体系合金模型的局域结构研究,以及模拟改变温度时系统某些物性变化的模型研究,已有一些报道^[2]。非晶合金在压力作用下物性的变化规律虽已有少量研究,但都只限于宏观性能的测定。在压力作用下,非晶固体中局域结构以及与结构相关的物性和行为的可能变化,是涉及压力对无序致密体系作用机制的一个很基本的问题。与晶态物质相反,非晶结构的压力效应至今研究甚少,而对非晶合金局域结构参数压力效应的模拟工作,则至今未见报道。本文首先从晶态 $\text{bcc-Fe}(\alpha\text{-Fe})$ 的状态方程出发,导出了铁原子的双体相互作用势函数;应用硬球无规密堆法和双体势函数作用下能量极小化计算法建立了一个零压下的含有 1061 个原子和周期性边界的非晶铁结构模型;对该模型进行了加压模拟并研究和比较了常压及高压下非晶铁的径向分布函数(RDF)、压缩率等宏观性能的变化。

^{*} 国家自然科学基金数-85090 资助的课题。

1) 现在齐鲁石化公司设计院计算站,山东省淄博市。

二、模型的建立

1. 相互作用势的选择

已有工作表明, 势函数的选择对于模型化得到的非晶结构及其性能有很大影响. 在有限计算工作量的范围内, 非晶合金原子间的相互作用强度, 目前只能在一级近似水平上, 选用一个双体球形势函数来代替. 不同作者曾选用各种双体势函数, 并对所得结果进行了比较^[3]. Morse 势和 Lennard-Jones 势是最常用的, 特别是后者具有较好的效果. 这个势函数的形式为

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

式中 r 为原子间距, ε 和 σ 为大于零的常数. 势函数的具体形式, 即 ε 和 σ 的值往往由经验决定, 或是用某种宏观参数拟合得到. Johnson^[4] 及 Pak 与 Doyama^[5] 曾分别应用弹性模量来拟合并得到不同形式的 α -Fe 的相互作用势函数. 我们没有采用他们的具体函数形式. 我们感兴趣的是物质在加压状态下的相互作用情况, 它们应该正确反映势函数中平衡极小值左边函数的上升趋势. 所以应用实验测定的 α -Fe 压缩率曲线对 Lennard-Jones 势进行拟合以求得常数 ε 和 σ 的值是更为合适的. 在忽略点阵的热膨胀, 并假定

非晶铁仍可用双体势来描述其相互作用, 即可按下述步骤进行拟合:

对于 α -Fe 原子双体势中平衡间距 r_0 , 有

$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0,$$

故有

$$\sigma = (2)^{-1/6} \cdot r_0. \quad (2)$$

在 bcc 点阵中, 平衡时原子最小间距 R_0 为

$$R_0 = \left[\frac{2A_{12}}{A_6} \right]^{\frac{1}{6}} \cdot \sigma,$$

式中 $A_{12} = \sum_j a_j^{-12}$, $A_6 = \sum_j a_j^{-6}$, $a_j = r_{ij}/R_0$. r_{1j} ($j \neq 1$) 为第一个原子与第 j 个原子间的距离. α -Fe 的 $A_{12}=9.11307$, $A_6 = 11.7759$, 故有

$$r_0/R_0 = 1.04365. \quad (3)$$

由 α -Fe 的点阵常数 $a_0 = 2.867 \text{ \AA}$, 可得

$$R_0 = 2.483 \text{ \AA}, \quad r_0 = 2.5914 \text{ \AA}, \quad \sigma = 2.3084 \text{ \AA}.$$

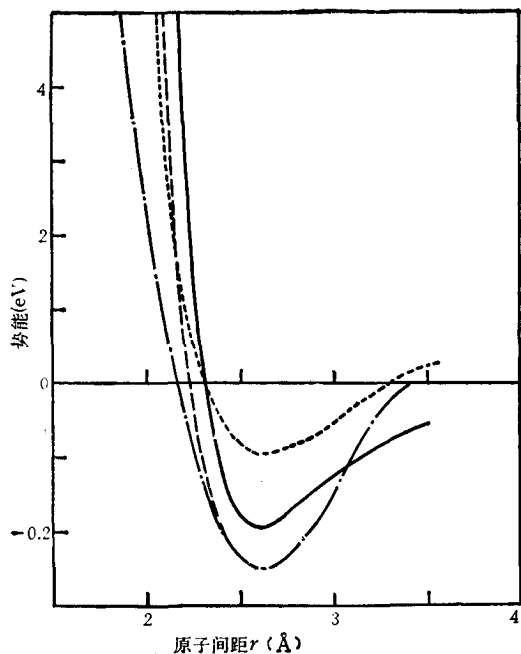


图1 模拟所应用的双体势函数的比较
----为 LJON 势; -●-为 Pak & Doyama 势;
——为 Johnson 势; ——为本文

α -Fe 的状态方程为^[6]

$$-\frac{\Delta V}{V} = 5.980 \times 10^{-7}P - 1.24 \times 10^{-12}P^2, \quad (4)$$

式中压力 P 以 kbar 为单位, 零温下压力的表达式可写作

$$P = -\lim_{\Delta V \rightarrow 0} (\Delta U / \Delta V). \quad (5)$$

(5) 式中 U 由 (7) 式确定, 并可将其写成

$$P = \frac{2A_6}{A_{12}} \cdot \frac{\varepsilon}{V(R_0)} \left[\left(\frac{V(R_0)}{V(R)} \right)^3 - 1 \right] \left(\frac{V(R_0)}{V(R)} \right)^3, \quad (6)$$

式中 $V(R_0) = \frac{4}{9}\sqrt{3}R_0^3$, 为零压时一个原子所占有的体积. 应用 (4) 式对 (6) 式作最小二乘法拟合, 即可得到 $\varepsilon = 0.19664\text{eV}$. 最后得到的势函数的具体形式为

$$U(r) = 0.78656 \left[\left(\frac{2.3084}{r} \right)^{12} - \left(\frac{2.3084}{r} \right)^6 \right].$$

其曲线形式示于图 1 中. 为了和文献中报道的用于非晶铁模拟的其它势函数进行比较, 把它们画在同一座标内. 可以看出, 由 α -Fe 状态方程拟合得到的势函数在平衡极小值以内具有更陡峭的上升趋势. 这是可以预料得到的结果, 也是正确模拟其加压时的行为所必需的. 由图 1 可见, 我们的势函数具有中等势阱深度, 而在极小值右边有较低的上升速度.

顺便指出, 虽然我们应用了常温测定的状态方程以拟合零温下的相互作用势, 这种处理仍有足够的近似程度. 众所周知, 由原子热振动而导致的附加热压力为^[7]

$$P_D = \frac{9NkT\gamma\rho}{M} \cdot \frac{1}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1},$$

式中 $x = \Theta/T$, $\xi = \hbar\nu/kT$, Θ 为 Debye 温度, k 为 Boltzmann 常数, T 为温度, ρ 为密度, M 为原子量, N 为 Avogadro 常数, γ 为 Grüneisen 常数. 令 $T = 300\text{K}$, 并代入铁的各对应常数 ($\gamma_{\text{Fe}} = 1.60$), 即可得 $P_D = 15.9\text{MPa}$. 这样小的热压力实际上已处于实验的误差范围以内, 不会对计算产生可觉察的影响.

2. 模型及周期边界的建立

采用了顺序添加法来建立初始的硬球模型. 球的堆砌原则应用了 Ichikawa^[8] 判据 $K = 1.6$. 首先建立了一个由 3258 个原子堆砌成的无序体系. 在求取这个未经松弛的体系的径向分布函数及密度等参数时, 舍去最外两层原子, 以减少由自由界面产生的影响.

在对系统进行松弛操作时, 先将未松弛球形系统切成立方体, 并按周期边界条件对整个系统用共轭梯度法作能量极小化计算. 为了克服边界镶嵌不良及非真正周期性等问题, 在每一次松弛计算后, 舍去旧边界, 由该次松弛后新的原子位形构成新的边界. 经过多次这样的反复操作后, 可以使边界的镶嵌状态达到满意程度, 并使体系的能量达到足够稳定. (我们取两次相邻松弛计算后原子最大位移 $\Delta \leq 1 \times 10^{-5}R_0$ 作为达到稳定的标准. 在这种情况下, 体系的能量只有应用双精度计算时, 才能有可觉察的变化.)

势函数的截断近似取为 $a = 2.1$. 这是由于考虑到 bcc-Fe 结构中, 在 $2 < a < 2.24$ 的区间内没有原子, 当 $r > 2.24$ 时相互作用已经很小 (约为势阱深度的 3%) 的因素, 也

照顾到模拟的非晶铁的 RDF 中,在 $r \approx 2.1$ 处有一个极小值的情况. 在经过 255 次松弛计算后,最后得到一个具有 1061 个原子、并有良好周期边界条件的非晶铁模型.

3. 初始压力的确定及加压模拟

为了使整个体系处于零压状态,必须将已得到的原子位形再次进行调整. 这次调整的目的是确定零压下 R 和 R_0 的关系(参见下面(7)式). 其步骤是根据(5)式,确定初始体系处于受压或受张状态,以便增大或减小 R 值,并再次作位形松弛以满足(5)式所定义的零压状态.

为了加压模拟计算方便,将系统能量写成原子间约化距离 a_{ij} 的函数

$$U = 2\varepsilon \sum_{i \neq j} \left[\left(\frac{\sigma'}{a_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'}{a_{ij}} \right)^6 \right], \quad (7)$$

式中 $a_{ij} = r_{ij}/R$, $\sigma' = \sigma/R$, r_{ij} 为原子 i 及原子 j 的距离, R 为原子直径.

压力改变时每次体积变化取 $\Delta V/V = 3 \times 10^{-4}$, 以尽量保持加压过程的平衡状态. 由于计算精度和计算量的限制,绝对的零压状态难于达到. 我们在调整到体系的 $P = 4.0855 \text{ eV}/\text{\AA}^3 = 64 \text{ MPa}$ 时,即认为系统位形达到要求的初始状态. 在此情况下, $r_0/R = 1.0557$, 每个原子平均占有体积为 $12.76 \text{ \AA}^3$. 故可得原子填充系数 $\eta = 0.64$, 比 $\alpha\text{-Fe}$ 的 η 值约低 7%. 在确定系统的初始状态后,即进行加压模拟. 其计算手续与上相同,即减小 R 值并作位形调整的松弛操作. 体系所受的压力仍由(5)式确定.

由于非晶态物质中原子结构的非对称性,每个原子环境及近邻原子间距各不相同. 加之双体相互作用势的非线性等原因,非晶系统在外界静水压作用下产生的原子间距变化也将是非线性的. 这意味着非晶物质中原子间距缩小的同时,将在不同程度上产生各原子间的相对剪切位移,即压力感生的结构弛豫过程. 按我们的设想,这种过程应该是非晶固体压力效应的实质内容之一. 由此,在缩小系统体积后再进行能量极小化处理是很关键的.

有人曾应用能量极小化方法来模拟热激活作用下非晶合金中的结构弛豫过程^[9,10]. 但近来 Grabow 等人^[11]指出,应用能量极小化方法不能很好地模拟非晶结构的热弛豫过程. 他们比较了以分子动力学和能量极小化两种计算方法来模拟几种二元非晶合金结构热弛豫的结果,发现在后一种方法中,原子可作调整的距离是非常小的,因而实际上不能描述温度作用下结构热弛豫过程中原子的迁移. 我们认为,原子作很小的相对位移可能只代表位形空间中一些接近的组态. 这种模拟不能表示在温度作用下系统具有的较高振动熵值状态,以及原子作较大距离(例如 1/2 个原子间距以上)的无序运动过程. 与此相反,压力感生的结构弛豫并不包含温度的因素. 可以设想,在致密无序固体内,由于加压引起的原子位形弛豫,只可能是较小的相对位移. 这种位移正是能很好地符合共轭梯度法^[12]所描述的全部运动过程,因而能够充分地模拟压力感生弛豫的主要行为.

三、松弛、加压对径向分布函数的影响

图 2 为松弛过程中体系径向分布函数的变化. 可以看到,初始硬球模型的 RDF 虽

具有典型的第二峰分裂特征, 但两个亚峰的强度颠倒, 在松弛过程中, 原子在内部势场作用下经多次调整后, RDF 向着合理的方向变化: 第一峰变宽变低, 第二峰中第一亚峰逐渐高于第二亚峰. 表明系统已具有非晶合金典型的位形相关特征. 最后得到的结果和 Ichikawa^[13] 在液氮温度下制备并测定的非晶铁薄膜的结果符合得非常好(图 3).

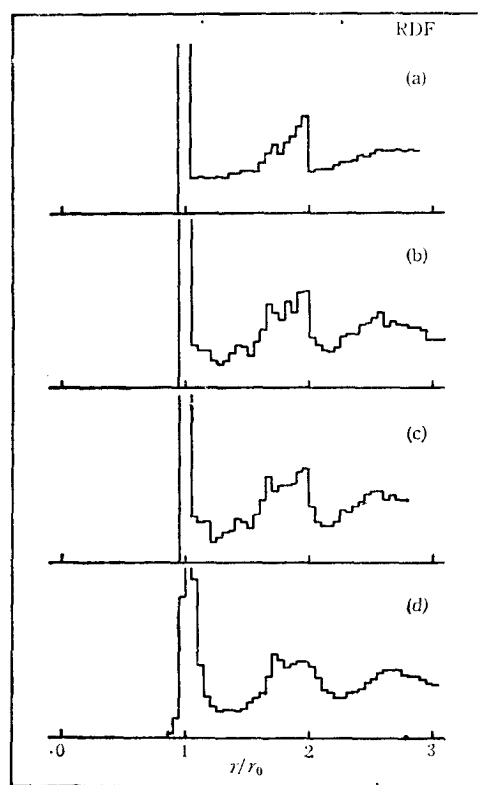


图2 非晶铁在松弛过程中 RDF 的变化
(a) 硬球模型; (b) 松弛 25 次后; (c) 松弛 35 次后;
(d) 64MPa 下的 RDF (松弛 255 次, 具有周期边界)

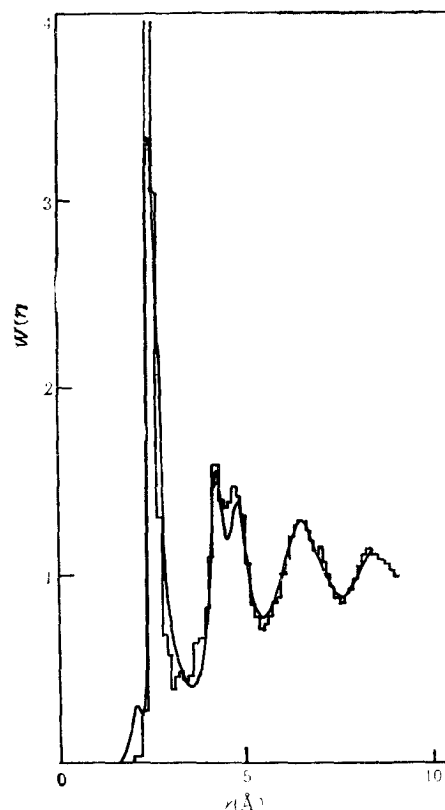


图3 模拟的常压非晶铁 RDF 和 Ichikawa^[13]
对非晶铁薄膜测定的 RDF 的比较

松弛过程使系统的填充系数 η 从开始的 0.59 增加到 0.64. 这个数值和用实验方法得到的单组元硬球模型的最大填充系数相同. 系统在零压下每个原子的平均能量为 -1.32eV . 这个数值低于一些文献上报道的数值, 表明我们的模型有更大的稳定性 (参见表 1). 按我们选定的势函数计算, $\alpha\text{-Fe}$ 中每个原子的平均能量为 -1.47eV . 如果把它和非晶结构中的数值之差作为晶化能, 则 $\Delta U = 0.15\text{eV} \approx 3.46\text{kcal/mol}$. 这个数值也与在一般非晶合金中晶化热的实验测定值非常一致. 表 1 中列出了文献上报道的非晶铁模型化结果及我们模型的相应参数, 以供比较. 可以看到, 我们的结果与非晶铁的实验测定值比较接近, 但 r_4/r_1 的比值偏高. 这可能与我们所用势函数在 $r > r_0$ 时有较平缓的趋势相关.

表 2 表示加压过程中 RDF 的变化. 可以看到, 压力的影响是使第一近邻原子间距缩小, 峰值增高, 峰形变锐. 表明在压力作用下, 在第一近邻间距缩短的同时, 趋向于有

表 1 非晶铁模拟结果的比较

模型及势函数	RDF			填充率 η	每个原子平均 能量 $U(\text{eV})$	文 献	备 注
	r_2/r_1	r_3/r_1	r_4/r_1				
Bernal 模型	1.73	2.00	2.65	0.637	-1.08	[14]	自由边界
Johnson 势 $K = 1.05$	1.65	1.95	2.43	0.52	-1.02	} [3]	自由边界
$K = 1.20$	1.68	1.97	2.50	0.53	-1.02		自由边界
$K = 1.40$	1.66	1.95	2.48	0.54	-1.03		自由边界
Pak-Doyama 势 $K = 2$	1.66	1.97	2.48	0.67		[15]	自由边界
非晶铁实验值	1.67	1.96	2.51			[13]	
非晶铁实验值	1.67	1.96	2.49			[16]	
状态方程拟合的 $\begin{cases} P = 0 \\ P = 28.4 \text{ GPa} \end{cases}$	1.68	1.95	2.60	0.637	-1.317	} 本文	周期边界
Lennard-Jones 势	1.70	1.95	2.65		-1.313		
非晶 Fe-P 合金实验值	1.67	1.95				[17]	
bcc-Fe	1.15	1.63	1.91	0.68	-1.475*		

* bcc-Fe 的 U 值按本文所用势函数计算。

表 2 加压对非晶铁径向分布函数的影响

P (GPa)	第一峰		第二峰								第三峰		
			第一亚峰			亚峰间谷底		第二亚峰					
	r_1	W_1	r_2	W_2	r_2/r_1	r'_2	W'_2	r_3	W_3	r_3/r_1	r_4	W_4	r_4/r_1
0.064	2.454	6.861	4.172	1.673	1.70	4.417	1.410	4.785	1.540	1.95	6.381	1.364	2.60
0.956	2.449	6.909	4.764	1.673	1.70	4.409	1.424	4.776	1.544	1.95	6.490	1.385	2.65
1.886	2.444	6.944	4.155	1.674	1.70	4.440	1.442	4.776	1.548	1.95	6.447	1.380	2.65
2.843	2.439	6.932	4.147	1.690	1.70	4.391	1.446	4.757	1.545	1.95	6.464	1.383	2.65

 r 为峰(谷)值对应的约化半径; W 为径向分布函数值。

相同间距的最近邻配位方式。第二主峰中两个亚峰也向内心移动, 峰值也略有增高。值得注意的是在压力下该两个亚峰分裂程度有所降低。由于我们的模型具有周期边界条件, 其径向分布函数是由模型中全部 1061 个原子的各别环境所得的平均结果, 因而应该有较低的统计涨落而能反应系统中微小的统计变化。众所周知, 第一亚峰和第二亚峰一般被理解为非晶局域结构中四面体配位关系及三原子共线配位关系的统计表现。压力下这两个亚峰分裂程度的降低或模糊化说明介于这两种关联方式之间的过渡位形有所增加。这个结果表明, 至少在所研究的范围内, 高压对非晶次近邻有序化在一定程度上起削弱的作用。这就是说, 压力下结构的致密化并不像一些人设想那样, 会通过无序度的减

小(或局域有序度的增加)来实现,而很可能是仅仅以缩短原有非晶组态的原子间距为主要代价而达到各最近邻原子以及各次近邻原子和中心原子之间间距的“平均化”的状态。与此同时,伴随着次近邻有序关联的降低以及系统能量的增高(每个原子的平均能量从 64MPa 时的一1.317eV 增加到 2.84GPa 时的一1.313eV)。

四、非晶铁的压缩曲线

我们计算了所得非晶铁体系的压缩率曲线。由于模型有周期边界条件,系统体积的定义是明确的。数值上则可以根据每个原子所对应的 Voronoi 多面体的体积求和来得到(Voronoi 多面体统计将另文报道)。计算结果和室温下对 α -Fe 的实验测量结果^[6]画在一起,如图 4 所示。可以看到,计算的非晶铁压缩率曲线和 α -Fe 实验曲线有相同的弯曲倾向,但数值上则比晶态常温测定值高出 13% 左右。非晶铁的体弹模量 $B_a \approx 150$ GPa。事实上,由于迄今只能在液氮温度下制备出非晶铁的薄膜,还没有关于它的比重及体弹模量或压缩率的报道,因而难于和计算结果进行比较。从非晶结构具有较大比容即较为疏松结构的事实看来,上述计算结果是合理的。文献[18]报道了几个 Pd-Si 合金在晶化前后的体弹模量测定值,得到的差值一般在 6—7% 左右。考虑到结构中具有大小原子组配的实际非晶合金应该有较高的填充率,故它们

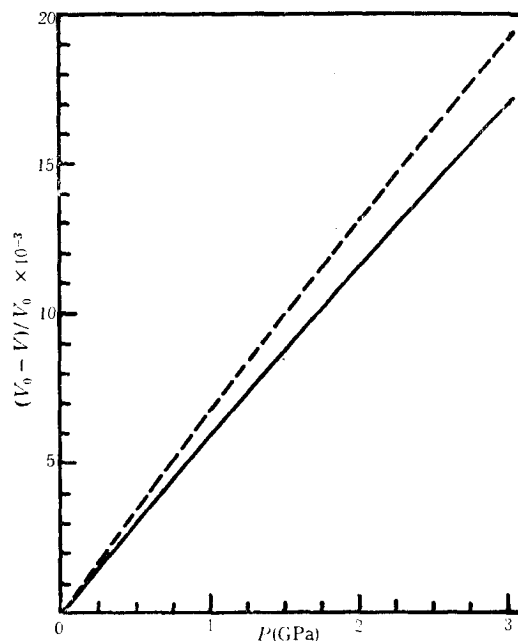


图 4 非晶铁和晶态铁的压缩率曲线的比较。
虚线为 a-Fe; 实线为 α -Fe

晶化前后密度和 B 值的差别可能较小。而极低温度下用溅射法制备的非晶铁,在形成的物理机制上则和我们模拟所用的逐次加球法非常接近,故所得样品很可能也具有较低的密度,因而比二元非晶合金具有较低的稳定性和可能是较高的压缩率。这样,我们的计算结果具有略大的晶化前后差值是可以理解的。此外也应考虑到,非晶结构事实上包含多种不同程度的亚稳组态,因而非晶固体的压缩率数值严格地说也很可能不是固定的。Weaire 等人^[19]曾用计算机模拟计算了几种纯金属的弹性常数,包括体弹模量 B 值。得到晶化前后 B 的差值约为 3—14%。他们的工作是 15 年以前进行的。可能由于当时计算条件的限制,他们的计算实际上只作了较粗糙的估计。由于所用势函数较软,体系只含约 100 个原子并为准自由边界条件,故其结果落在较大的数值范围以内。与此相比,我们计算中照顾到较多的方面,所应用的势函数至少在本文计算压力范围内,是能正确反映铁原子的相互作用强度的,因而所得结果应该更为可靠一些。

作者感谢李德修教授及王金汉同志在计算过程中提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] P. H. Gaskell, in *Glassy Metals*, ed. by H. Beck & H. -J. Güntherodt, Springer-Verlag, pt. II, (1983), pp. 5—49.
- [2] 例如: F. Yonezawa *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **61-62** (1984), pt. II, 761.
- [3] R. Yamamoto *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (**a**)**45** (1978), 305.
- [4] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **134 A** (1964), 1329.
- [5] H. M. Pak & M. Doyama, *J. Fac. Engng. Univ. Tekyo*, **B30**(1969), 111.
- [6] S. N. Vaidya & G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem., Sol.*, **31**(1970), 2329.
- [7] L. Knopoff, In *High Pressure Physics and Chemistry*, R. S. Bradly ed., Vol. I, Academic Press, (1963), pp. 227—245.
- [8] T. Ichikawa, *Phys. Stat. Sol.*, **A29**(1975), 293.
- [9] K. Maeda *et al.*, *J. Phys. F* **8**(1978), 1283.
- [10] M. Banville *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, (1980), 1136.
- [11] M. H. Grabow *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.*, **75** (1985), 225.
- [12] 参看席少霖、赵风治, 最优计算方法, (1983).
- [13] T. Ichikawa, *Phys. Stat. Sol.*, (**a**)**19** (1973), 707.
- [14] J. L. Finney, *Proc. Roy. Soc.*, **A319** (1970), 479.
- [15] R. Yamamoto *et al.*, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Queched Metals*, Sendai, (1981), p. 283.
- [16] P. K. Leung *et al.*, *Phil. Mag.*, **30** (1974), 995.
- [17] J. Logan, *Phys. Stat. Sol.*, (**a**)**32** (1975), 361.
- [18] H.-U. Künzi, In *Glassy Metals*, II, ed by H. Beck & H.-J. Güntherodt, Springer-Verlag, (1983), p. 174.
- [19] D. Weaire *et al.*, *Acta Metall.*, **19**(1971), 779.

COMPUTER SIMULATION STUDY ON PRESSURE EFFECT IN AMORPHOUS IRON

HONG JING-XIN SHEN ZHONG-YI YIN XIU-JUN ZHANG YUN HE SHOU-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

By computer simulation, the pressure induced variation in the behavior of amorphous metals is investigated. We used the Lennard-Jones potential, which is fitted with the equation of state of iron, to relax the amorphous model constructed by sequentially stacking the hard sphere together with energy minimization consideration, so as to yield an amorphous iron model containing 1067 atoms with periodic boundary. The variation of RDF of this amorphous iron model under the application of high pressure is also examined. From the obscuring tendency of two splitted sub-peaks in the second maximum of the RDF of the pressurized model, we suggest that the local ordered correlation in the amorphous alloys might be destroyed during compression. The P - V relation of amorphous iron has also been estimated by comparing with the crystalline state.