

液态贵金属 Au, Ag 的局域结构与键取向序*

陈 魁 英 李 庆 春

哈尔滨工业大学金属材料与工艺系, 哈尔滨 150006

1991 年 11 月 21 日收到

采用镶嵌原子模型和分子动力学计算机模拟方法研究了液态贵金属 Au, Ag 在熔点附近的结构。结果表明, 在熔点附近, 液态 Au 和 Ag 存在局域立方对称性, 并且这种对称性之间的长程取向关联较弱。

PACC: 6125M

一、引 言

深入了解和掌握液态金属的结构和性能是非常有意义但同时又是很困难的工作。这首先体现在如何正确描述液态金属的原子、电子等之间的相互作用近年来, Daw 和 Baskes^[1,2]总结了传统的偶势在描述金属结构和性能不足基础上根据准原子概念和密度函数理论^[3]建立了反映原子多体相互作用的镶嵌原子方法 (Embedded-atom-method, 以下简称 EAM)。该方法只需根据几种容易获得的材料物性值, 如体弹性模量、内聚能等就能确定 EAM 方法中的模型参数。这种方法已在点缺陷^[4], 表面松弛^[5], 偏析^[6]等邻域得到了广泛应用。Foiles 和 Mei 等人^[7-9]尝试了将 EAM 方法用于描述液态金属。结果发现, 尽管 EAM 的模型参数是通过室温物性值获得的, 但对描述高温的液态金属计算结果与实验符合很好。这是本文采用 EAM 方法的主要原因。

对液态金属结构的描述, 广泛采用双体分布函数(pair distribution function, 以下简称 PDF)。从 PDF 的确可以获得一些有价值的结构信息, 如从 PDF 可以计算配位数等。此外, 还可以从 PDF 计算一些相关的热力学量。然而, Broughton 的研究明确指出^[10], 由于 PDF 是对每对粒子进行等权重平均得到的, 在计算中没有考虑粒子之间的相对取向, 因此, 仅从 PDF 还不能完全描述液态金属原子的排列特点和可能出现的对称性。如 Steinhardt, Nelson 和 Ronchetti (简称 SNR) 的研究发现^[11], 对配位数为 12 的原子集团(cluster), 原子可以排列成廿面体(Icosahedra, 简称 ico)、面心立方(fcc)、密排六角(hcp)等, 因此采用新方法更有助于弄清液态金属的结构。另外, 在不同的温度, 局域取向序的关联行为不同。在深过冷状态下, 某种对称性的长程取向关联很强^[12], 在其它

* 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金开放研究实验系资助的课题。

状态下可能很弱。这几个问题构成了本文的研究主题。

本文采用 EAM 模型和分子动力学计算机模拟方法研究液态贵金属 Au 和 Ag 的局域结构和键取向序。

二、计算模型

本文采用 EAM 方法中的 Johnson 经验函数作了计算模型^[12]。EAM 认为,由 N 个原子组成的体系,其总能量可以表示成镶嵌能和偶排斥能之和,表示为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

式中 ρ_i 表示第 i 个原子处的电子密度; $F_i(\rho_i)$ 表示将原子 i 镶嵌在 i 处所需要的镶嵌能; $\phi_{ij}(R_{ij})$ (简写成 $\phi(r)$) 表示原子 i 和 j 之间的偶势。对于金属元素 Au 和 Ag, 其电子密度可以表示成局域环境电子密度的贡献之和

$$\rho_i = \sum_j f_{ij}(R_{ij}), \quad (2)$$

$f_{ij}(R_{ij})$ (简写成 $f(r)$) 表示 j 原子对 i 处电子密度的贡献。Johnson 将 $f(r)$ 和 $\phi(r)$ 取成 Born-Mayer 函数形式

$$f(r) = f_e \exp(-\beta(r/r_e - 1)) \quad r \leq r_c, \quad (3)$$

$$\phi(r) = \phi_e \exp(-\gamma(r/r_e - 1)) \quad r \leq r_c, \quad (4)$$

式中 f_e, ϕ_e, γ 和 β 为待求常数; r_e 表示平衡状态两个原子之间的最近邻距离; r_c 为截断距离。利用 Rose 关系^[13], 可以求得镶嵌函数为

$$F(\rho) = -E_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} - 6\phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta}, \quad (5)$$

式中 E_e 为材料的内聚能; ρ_e 为平衡状态下的电子密度; α 为待求常数。(3)–(5)式中的模型参数可以通过材料的内聚能 E_e , 原子体积 Ω 和剪切模量 G 等一一求出。本文采用 (1)–(5) 式作为计算模型。

三、键取向序与长程关联

采用键取向序和取向关联函数方法可以更细致地研究液态金属原子集团的对称特点。SNR 认为,对近邻的两个原子(近邻的定义见后文),其连线定义为一个键。键的方向可用键在选定坐标系中的球坐标 θ 和 φ 表示(不关心键的长短)。每一个键均赋于一组球谐函数 $Y_{lm}(\theta(r), \varphi(r))$ 。这样一组球谐函数称为该键的取向序参数。记为

$$Q_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta(r), \varphi(r)) \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l. \quad (6)$$

对于每一个给定的原子集团,可以通过求该集团的平均 $\bar{Q}_{lm}$ 来描述其对称特点

$$\bar{Q}_{lm} = \langle Q_{lm}(r) \rangle, \quad (7)$$

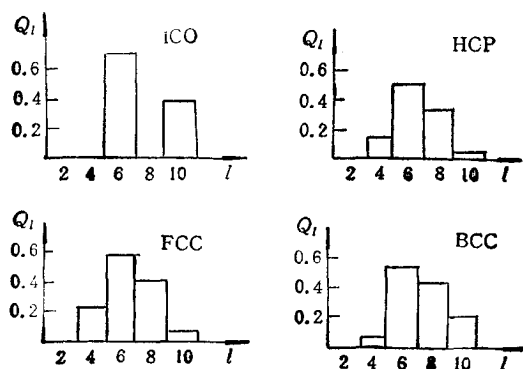
式中 $\langle \cdot \rangle$ 表示对近邻键求平均。为了消除 $\bar{Q}_{lm}$ 对选定外部坐标系的依赖性,可以考虑下面的旋转不变量 Q_l :

$$Q_l = \frac{4\pi}{2l+1} \left\langle \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right\rangle, \quad (8)$$

$|\bar{Q}_{lm}|$ 表示 $\bar{Q}_{lm}$ 的模。因此 Q_l 为一个实数。对于每个给定的原子集团都对应一系列的 Q_l 值。而且只需计算少数几个 l 取偶数值的 Q_l 就能描述该原子集团的对称性^[11]。表 1 和图 1 给出标准的 ico, fcc, hcp 和 bcc 结构的 Q_l 值和其直方图。从表 1 和图 1 可以看出, ico 的特点是 Q_6 和 Q_{10} 值很大, 其余值均很小。fcc, bcc 的 Q_6 和 Q_8 值较大, Q_{10} 值次之。对 hcp 也可作类似的分析。

表 1 几种标准对称结构的 Q_l 值

Q_l	Q_2	Q_4	Q_6	Q_8	Q_{10}
ico	0.000024	0.000025	0.663333	0.000089	0.380778
fcc	0.005891	0.191156	0.574187	0.403976	0.019951
hcp	0.005891	0.091123	0.483056	0.323214	0.019318
bcc	0.000047	0.042431	0.595803	0.500963	0.237530

图 1 标准对称结构 Q_l 直方图

各种对称性的长程关联行为可以通过取向关联函数加以描述。长程取向关联函数定义为

$$G_l(r) = \frac{4\pi}{2l+1} \langle Q_{lm}(r) Q_{lm}^*(0) \rangle / G_0(r), \quad (9)$$

式中 Q_{lm}^* 表示 Q_{lm} 的共轭值。 $G_0(r) = 4\pi \langle Q_{00}(r) Q_{00}(0) \rangle$ 。从(9)式可以看出, $G_l(r)$ 随 r 的变化而改变。当 $G_l(r)$ 随 r 的增大仍保持较大值时, 表明该对称性的长程取向关联较强, 反之较弱。因此 $G_l(r)$ 描述了给定对称性的长程取向关联行为。本文采用(8)和(9)式描述液态 Au 和 Ag 的局域结构对称性及其长程关联行为。

四、分子动力学模拟原理与 leap-frog 算法

分子动力学模拟方法是通过数值积分体系的运动方程组, 求出体系在相空间的坐标 $\{r_N(t), p_N(t)\}$ 。在此基础上研究体系的结构、热力学性能和动力学行为, 其中 $r_N(t)$ 和

$p_N(t)$ 分别表示体系的位置坐标和动量坐标。

本文采用约束方法进行模拟^[14,15]。用标定动能来标定温度。约束的目的是使体系的温度保持为常数。由于受到约束,这时描述体系的运动方程组与通常的牛顿方程组有所不同,其结果表示为

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{p}/m, \quad (10)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f} - \xi(\mathbf{r}, \mathbf{p})\mathbf{p}, \quad (11)$$

$$\mathbf{f} = -\nabla E_{\text{tot}}. \quad (12)$$

从(1)式可以求得作用在第 i 个原子的合力 $\mathbf{f}_i$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i = -\nabla_i E_{\text{tot}} = & - \sum_{j(\neq i)} [F'_i(\rho_i) f'_j(r_{ij}) + F'_j(\rho_j) f'_i(r_{ij}) \\ & + \phi'_{ij}(r_{ij})] \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (13)$$

式中等号右端求和号中的第一项表示,当 i 原子运动时, i 本身处电子密度的变化对力的贡献;第二项表示当 i 原子运动时,周围环境电子密度的变化对力的贡献;第三项表示偶势的改变对力的贡献。(11)式中的 $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 称为“摩擦系数”,其意义在于用此参数调整动能温度,以使其保持为常数。 $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 定义为

$$\xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{f}_i / \sum |\mathbf{p}_i|^2. \quad (14)$$

利用半步长的 leap-frog 算法进行计算^[15]。首先计算无约束时的速度

$$\dot{\mathbf{r}}'(t) = \dot{\mathbf{r}}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{f}(t)\delta t/m, \quad (15)$$

式中 δt 为计算时间步长。再计算比例因子 $x = (T_0/T)^{1/2}$, T_0 为给定的温度, T 可以从当前速度 $\dot{\mathbf{r}}'(t)$ 计算得出。将(15)式代入 x 中得到

$$x^{-2} = 1 + \frac{1}{2}\xi\delta t.$$

整体半步长速度为

$$\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = (2x - 1)\dot{\mathbf{r}}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + x\mathbf{f}(t)\delta t/m. \quad (16)$$

本文计算的 PDF $g(r)$ 和自扩散系数 D 定义为

$$g(r) = \frac{L^3}{N} \left\langle \frac{\bar{n}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (17)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (18)$$

式中 L 表示计算选取的模拟单胞长; N 为原子总数; Δr 为计算步长; $\bar{n}(r)$ 表示距一个给定原子在 $r \rightarrow r + \Delta r$ 范围内的平均原子数。采用立方周期性边界条件以消除界面效应的影响,同时使原子总数为无限。原子之间的相互作用除在单胞内,还包括象原子在内。初始构型为理想的 fcc。初始速度的选取满足该温度下的 Maxwell-Boltzmann 分布,即第 i 个原子具有速度为 $\mathbf{v}_i$ 的概率密度满足

$$\rho(\mathbf{v}_i) = (m_i/2\pi k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 / k_B T\right), \quad (19)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数。(19)式保证了体系的动量和为零。先对体系进行 10^4 次运行,使其充分达到平衡以消除初始 fcc 构型的特点,然后再运行 5×10^3 次以统计各物理量。全部计算程序用 FORTRAN-77 语言编制,计算工作是在本校计算中心 Siemens 7.570C 计算机上进行的。

五、计算结果与分析

表 2 和表 3 分别列出(11)式中的模型参数、体系的状态参数和模拟的技术参数。

表 2 (1)式中的模型参数值^[16]

金属元素	$E_c(\text{eV})$	f_c	$\phi_c(\text{eV})$	α	β	γ
Au	3.93	0.23	0.65	6.37	6.67	8.20
Ag	2.85	0.17	0.48	5.92	5.96	8.26

图 2 表示应用(17)式计算得到的 PDF $g(r)$ 。从 $g(r)$ 可以求出第一个最小峰所对应的位置 $r_{\min}$ 。将 $r_{\min}$ 作为近邻的定义,该距离与通常的第一配位层近邻定义一致。表 4 列出 $g(r)$ 的特性值。

表 3 体系的状态参数和模拟的技术参数

金属元素	$T(\text{K})$	$n(\text{\AA}^{-3})$	$L(\text{\AA})$	$r_c(\text{\AA})$	N	$\delta t(\text{s})$
Au	1330	0.0526	21.183	5.479	500	1.610
Ag	1227	0.0510	21.402	5.487	500	1.610

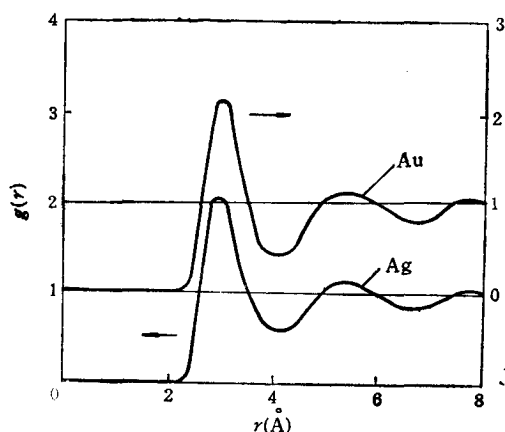


图 2 液态 Au 和 Ag 分别在 1330 和 1227K 的 PDF $g(r)$

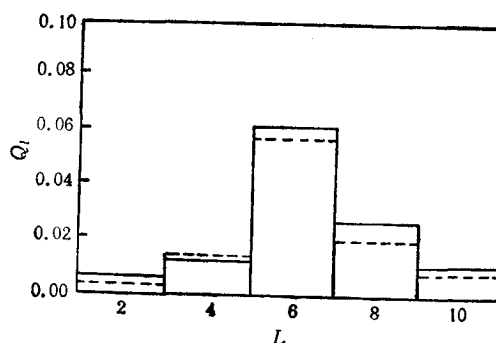
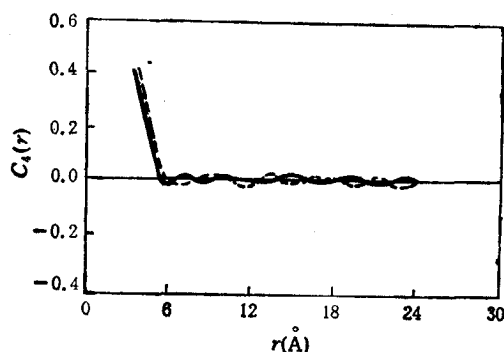


图 3 液态 Au 和 Ag 在 1330 和 1227 K 时的 Q_i 直方图 ——为 Au;----为 Ag

从(18)式可以计算液态 Au 和 Ag 的自扩散系数分别为 3.64×10^{-7} 和 $2.01 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 其中 Ag 自扩散系数的实验值为 $2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[17]。从 Ag 自扩散系数的计算

表 4 双体分布函数 $g(r)$ 的特性值

金属元素	$r_{\max}(\text{\AA})$	$h_{\max}$	$r_{\min}(\text{\AA})$	$h_{\min}$
Au	2.96	2.11	4.02	0.45
Ag	2.98	2.09	4.28	0.53

图 4 液态 Au 和 Ag 在 1330 和 1227K 时的长程键取向关联函数 $G_l(r)$

值与实验值的比较可以说明本文的计算有效。图 3 表示 Au 和 Ag 在 1330 和 1227K 下的 Q_l 直方图。结合图 1 的标准直方图可以说明,在熔点附近,液态 Au 和 Ag 存在局域立方对称性。由于 Au 和 Ag 的晶体结构均为 fcc, 因此可以推断这些立方对称性可能是局域起伏的非标准的 fcc 集团。图 4 则表示这种立方对称性的长程键取向序的关联行为。图 4 清楚地表明,在熔点附近, Au 和 Ag 的长程键取向关联函数在超过第一配位层不远处很快衰减至零。这个结果说明,在该温度下,局域立方对称取向序呈随机分布。

- [1] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1285.
- [2] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 6443.
- [3] M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 1564.
- [4] S. M. Foiles, N. I. Baskes and M. S. Daw, *Phys. Rev.*, **B33**(1988), 7983.
- [5] N. Ting, Y. Qling and Y. E. Yi, *Surf. Sci.*, **206**(1988), L857.
- [6] S. M. Foiles, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7685.
- [7] S. M. Foiles, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 3409.
- [8] J. Mei, J. W. Davenport, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 9682.
- [9] J. Mei, J. W. Davenport and G. W. Fernando, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 4653.
- [10] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and J. D. Weeks, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 4651.
- [11] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson and M. Ronchetti, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 764.
- [12] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3924.
- [13] J. H. Rose, J. R. Smith and F. Guinera, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 2963.
- [14] F. F. Abraham, *Adv. Phys.*, **35**(1986).
- [15] M. P. Allen, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Press Publications, 1987).
- [16] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **B29**(1989), 12554.
- [17] H. Henderson and L. Yong, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221**(1961), 71.

LOCAL STRUCTURE AND BOND ORIENTATION ORDER OF LIQUID NOBLE METAL Au AND Ag

CHEN KUI-YING LI QING-CHUN

Department of Metals and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006

(Received 21 November 1991)

ABSTRACT

Based on the embedded-atom-method, the structures of liquid noble metal Au and Ag have been investigated using Molecular Dynamics computer simulation. Results show that, near the melting point, there exists local cubic symmetry, and long-range correlations among these symmetries, are very weak.

PACC:6125M